

Our Ref.: KOY-10

Client's ref: F0924-US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,
Donald C. Lucas
MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
475 Park Avenue South
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Three Certified Priority Documents.

Enclosed: Three Certified Priority Do
JP2002-340720, filed November 25, 2002

012002-340720, filed November 25, 2002
JP2002-342196, filed November 26, 2002

JP2002-342196, filed November 26, 2002
JP2002-343793, filed November 27, 2002

DCL/mr

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月25日
Date of Application:

出願番号 特願2002-340720
Application Number:

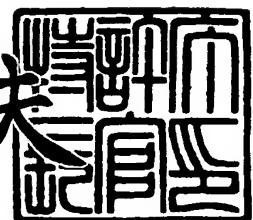
[ST. 10/C] : [JP 2002-340720]

出願人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2003年 9月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2523776

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498 502

G03C 1/12

G03C 1/30

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 柏木 寛司

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銀塩光熱写真ドライイメージング材料と、それを用いた画像記録方法及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、及びバインダーを各々含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該ドライイメージング材料中にシアノ発色性ロイコ染料を含有し、前記感光性ハロゲン化銀粒子は、平均粒径が0.01 μ m以上、0.04 μ m以下の感光性ハロゲン化銀粒子の比率が、銀量換算で全感光性ハロゲン化銀粒子の5質量%以上、50質量%以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 2】 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、及びバインダーを各々含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該ドライイメージング材料中にシアノ発色性ロイコ染料を含有し、該非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子が、第3級アルコールの存在下において、水または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩含有溶液とを反応させることによって製造されることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 3】 前記非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子が、第3級アルコールの存在下において、水または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩含有溶液とを反応させることによって製造されることを特徴とする請求項1に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 4】 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、及びバインダーを各々含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該ドライイメージング材料中にシアノ発色性ロイコ染料を含有し、且つ該バインダーが25°C 60%RHでの平衡含水率2質量%以下のポリマーのラテックスを含有することを特徴とする銀塩光熱

写真ドライイメージング材料。

【請求項 5】 前記バインダーが 25°C 60% R H での平衡含水率 2 質量% 以下のポリマーのラテックスを含有することを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 6】 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、及びバインダーを各々含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該光熱写真イメージング材料を熱現像処理後に得られた銀画像の光学濃度 0.5、1.0、1.5 及び最低光学濃度の各々を測定し、CIE 1976 (L* u* v*) 色空間の横軸を u*、縦軸を v* とする二次元座標に、前記各光学濃度での u*、v* を配置し作成した線形回帰直線の決定係数 (重決定) R² が 0.998 以上、1.000 以下であり、且つ該線形回帰直線の縦軸との交点の v* 値が -5 以上、5 以下であること、且つ傾き (v* / u*) が 0.7 以上、2.5 以下であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 7】 請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を記録する画像記録方法において、露光を走査レーザ光が縦マルチであるレーザ光走査露光機により行うことを特徴とする画像記録方法。

【請求項 8】 請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料が、有機溶剤を 40～4500 ppm 含有している状態で熱現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、銀塩光熱写真ドライイメージング材料と、それを用いた画像記録方法及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、医療や印刷製版の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が作業性の上で問題となっており、環境保全や省スペース化の観点からも処理廃液の低

減が強く望まれている。そのため、レーザ・イメージャーやレーザ・イメージセッターのような効率的な露光が可能で、且つ高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされてきている。

【0003】

上記光熱写真材料に係る技術として、例えば、米国特許第3, 152, 904号明細書、同3, 487, 075号明細書、またはD. H. クロスタベール (Klosteroer) による「ドライシルバー写真材料 (Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第48頁、1991) 等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀及び還元剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料が知られている。この銀塩光熱写真ドライイメージング材料では、溶液系処理薬品を一切使用しないため、より簡便で環境を損なわないシステムをユーザーに提供することができる利点を有している。

【0004】

これらの銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、感光性層中に設置された感光性ハロゲン化銀粒子を光センサーとし、有機銀塩を銀イオンの供給源とし、内蔵された還元剤によって80～250℃で熱現像することで画像を形成させ、定着を行わないことが特徴である。

【0005】

コンベンショナル感光材料同様ドライイメージング材料においても、貴重な資源である銀の付量を極力減らすことが望ましい。基本的な技術として、感光性ハロゲン化銀粒子を小さくすることが挙げられる。つまり、現像開始点数を増やすと、加熱現像後に生成する個々の現像銀が微小になるために、同一銀量で作製したドライイメージング材料において、該材料の単位断面積当たりの現像銀が占める断面積の比率が高まるので光学濃度上有利となる。即ち、カバーリングパワー値が向上し、最高濃度を上げることができたり、或いは省銀化を達成することができる。この他の高カバーリングパワー化技術として挙げられている技術例を挙

げると、例えば非感光性脂肪族カルボン酸銀塩上及び近傍に現像開始点を形成可能な化学種をイメージサイズに生成する化合物及びこれに類似の化合物をドライイメージング材料に含有させる技術が開示されている（例えば、特許文献1、2参照。）。これらの技術は高カバーリングパワー化の改良が認められるが欠点も有している。画像色調の劣化がその一例である。即ち、The theory of the Photographic Process Fourth Edition 475～476ページ及びJournal of Chemical Physics p-6755～p-6759 116 (2002) に記載されているように現像銀の大きさや形状が変化すると、その吸収光や散乱光特性によって、現像銀の色調が変化する。微小な現像銀が生成すると、主に赤みを帯びるようになるので市場が望む色調からずれる場合が多い。この色調変化が認められる理由は、微小な銀クラスターの数や比率が増えるためと考えられ、特に光学濃度が2.0以上の高濃度領域で顕著に認められる。このように、高カバーリングパワー化と好ましい画像色調の制御の両立は困難であった。特に、医療用途の銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、より正確な診断を可能にするための画質向上が非常に重要な特性の一つといわれており、その一例が観察時に目が疲れにくいような色調を有する画像色調が望まれている。

【0006】

一方、色調を改良すべく工夫がなされている。例えば、前記した現像銀の形状や大きさをコントロールすべく、粒径が異なる感光性ハロゲン化銀のミックスや、ハライド組成の変化が検討されてきた。また、加熱現像時に銀キャリアーの役割を果たすことが分かっている色調剤と称される化合物による工夫が開示されているが（例えば、特許文献3、4参照。）、十分な改良が得られたとは言い難い。

【0007】

また、色材からの改良も試みられている。例えば、ロイコ染料による改良が開示されているが（例えば、特許文献5、6参照。）、一部の色相に制御できるのみであり、更に光学濃度が2.0以上における色調改良には何ら記載されてもいなければ、示唆もされていない。カプラー型発色色素による改良も開示されてい

るが（例えば、特許文献7参照。）、色調コントロールが難しく、処理毎に微妙に色調のずれが生じ再現性に乏しい。

【0008】

更に、微小な銀クラスターが数多く存在すると、加熱処理後のイメージング材料を照射光の元に曝した場合などのように、いわゆる画像保存性が劣化しやすい。具体的には、銀画像濃度や色調が変化しやすい例が多く認められる。加熱処理後に残存する感光性ハロゲン化銀の感度が低ければこの影響は軽減されるが、未だ十分なレベルとは言えず、通常露光する場合の感度も低下してしまい好ましくない。上述した感光性以外の理由は定かではないが、例えば銀クラスターが微小なほどその数が増えることになり、これが残存する銀塩の銀を還元する触媒となりやすいのかもしれないし、或いは、微小な現像銀自体が光、熱に対して不安定であるためかもしれない。

【0009】

従って、高カバーリングパワー化を達成しつつ、画像の色調が改良され、更に加熱処理後の画像保存性が改良される技術が強く要望されている。

【0010】

【特許文献1】

特開2002-287294号公報（第1頁）

【0011】

【特許文献2】

特開2002-296730号公報（第1頁）

【0012】

【特許文献3】

特開2002-116522号公報（第1頁）

【0013】

【特許文献4】

特開2002-174877号公報（第1頁）

【0014】

【特許文献5】

特開平 11-231460号公報（第1頁）

【0015】

【特許文献6】

特開 2002-169249号公報（第1頁）

【0016】

【特許文献7】

特開 2001-264927号公報（第1頁）

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その第1の目的は、高感度、低カブリでありながら、画像色調及び熱現像後の銀画像安定性に優れた銀塩光熱写真ドライイミージング材料と、それを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、濃度領域が変化してもほぼ同じ画像色調が再現される銀塩光熱写真ドライイミージング材料と、それを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することにある。更に本発明の第3の目的は、加熱処理毎の画像色調の再現性に優れ、且つ加熱処理後の濃度ムラが改良された銀塩光熱写真ドライイミージング材料と、それを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0019】

1. 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、及びバインダーを各々含有する銀塩光熱写真ドライイミージング材料において、該ドライイミージング材料中にシアン発色性ロイコ染料を含有し、前記感光性ハロゲン化銀粒子は、平均粒径が0.01μm以上、0.04μm以下の感光性ハロゲン化銀粒子の比率が、銀量換算で全感光性ハロゲン化銀粒子の5質量%以上、50質量%以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイミージング材料。

【0020】

2. 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、及びバインダーを各々含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該ドライイメージング材料中にシアン発色性ロイコ染料を含有し、該非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子が、第3級アルコールの存在下において、水または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩含有溶液とを反応させることによって製造されることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0021】

3. 前記非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子が、第3級アルコールの存在下において、水または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩含有溶液とを反応させることによって製造されることを特徴とする前記1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0022】

4. 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、及びバインダーを各々含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該ドライイメージング材料中にシアン発色性ロイコ染料を含有し、且つ該バインダーが25°C 60%RHでの平衡含水率2質量%以下のポリマーのラテックスを含有することを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0023】

5. 前記バインダーが25°C 60%RHでの平衡含水率2質量%以下のポリマーのラテックスを含有することを特徴とする前記1～3項の何れか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0024】

6. 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、及びバインダーを各々含有する銀塩光熱写真ド

イイメージング材料において、該光熱写真イメージング材料を熱現像処理後に得られた銀画像の光学濃度 0.5、1.0、1.5 及び最低光学濃度の各々を測定し、CIE 1976 ($L^* u^* v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、前記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の決定係数（重決定） R^2 が 0.998 以上、1.000 以下であり、且つ該線形回帰直線の縦軸との交点の v^* 値が -5 以上、5 以下であること、且つ傾き (v^* / u^*) が 0.7 以上、2.5 以下であることを特徴とする前記 1～5 項の何れか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0025】

7. 前記 1～6 項の何れか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を記録する画像記録方法において、露光を走査レーザ光が縦マルチであるレーザ光走査露光機により行うことを特徴とする画像記録方法。

【0026】

8. 前記 1～6 項の何れか 1 項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料が、有機溶剤を 40～4500 ppm 含有している状態で熱現像することを特徴とする画像形成方法。

【0027】

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料（以下、単に感光材料ともいう）においては、色調調整剤としてシアン発色性ロイコ染料を用いることが特徴の一つである。

【0028】

（シアン発色性ロイコ染料）

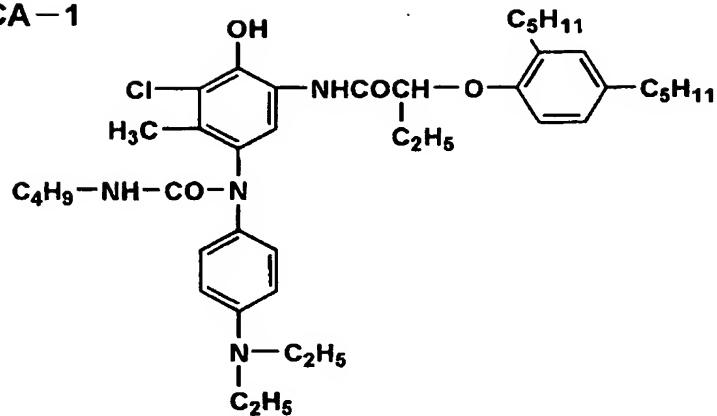
ロイコ染料は、好ましくは約 80～200°C の温度で約 0.5～30 秒間加熱した時に酸化されて着色形態になるいずれの無色または僅かに着色した化合物でよく、銀イオンにより酸化して色素を形成するいずれのロイコ染料を本発明で用いることもできる。 pH 感受性を有し且つ着色状態に酸化できる化合物は有用である。代表的なロイコ染料は例えば、ビフェノールロイコ染料、フェノールロイコ染料、インドアリニリンロイコ染料、アクリル化アジンロイコ染料、フェノキ

サジンロイコ染料、フェノジアジンロイコ染料及びフェノチアジンロイコ染料等が挙げられる。また、有用なものは、米国特許第3, 445, 234号、同第3, 846, 136号、同第3, 994, 732号、同第4, 021, 249号、同第4, 021, 250号、同第4, 022, 617号、同第4, 123, 282号、同第4, 368, 247号、同第4, 461, 681号及び前述した特開昭50-36110号、特開昭59-206831号、特開平5-204087号、特開平11-231460号、特開2002-169249号、特開2002-236334号等に開示されているロイコ染料である。所定の色調に調整するためには種々の色のロイコ染料を単独使用または複数の種類の併用をすることが好ましい。特に、本発明に用いられる染料はシアンに発色するロイコ染料であり、同じシアンに発色するならば、構造が異なるロイコ染料でも単独使用または併用することができる。発色濃度は現像銀自身による色調との関係で適切に調整することが好ましい。本発明では、0.01～0.05の反射光学濃度または0.005～0.03の透過光学濃度を有するように発色させ下記に示す好ましい色調範囲の画像になるように色調を調整することが好ましい。添加方法としては、水に分散したり、有機溶媒に溶解して感光層用塗布液や、その隣接層用塗布液に含有させて、これらの層に含有させることができる。有機溶媒は、メタノールやエタノール等のアルコール類やアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、トルエンやキシレン等の芳香族系を任意に選択することができる。使用量は、銀1モル当たり 1×10^{-2} ～10モルの範囲が適当であり、好ましくは 1×10^{-2} ～1.5モルである。特に本発明に好ましいシアン発色するロイコ染料の具体例は、上述した特開平5-204087号公報、特開平11-231460号公報に記載されている。構造式を下記に列挙するが、これらに限定されるものではない。

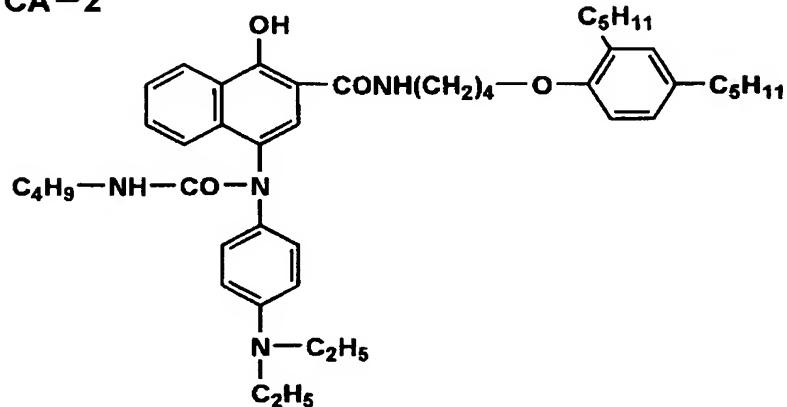
【0029】

【化1】

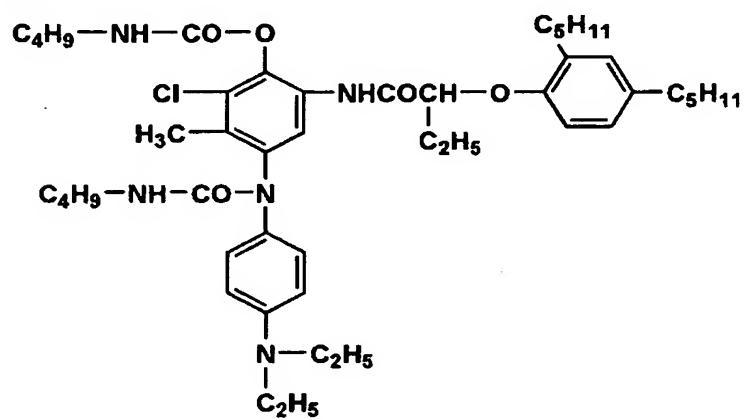
CA-1



CA-2



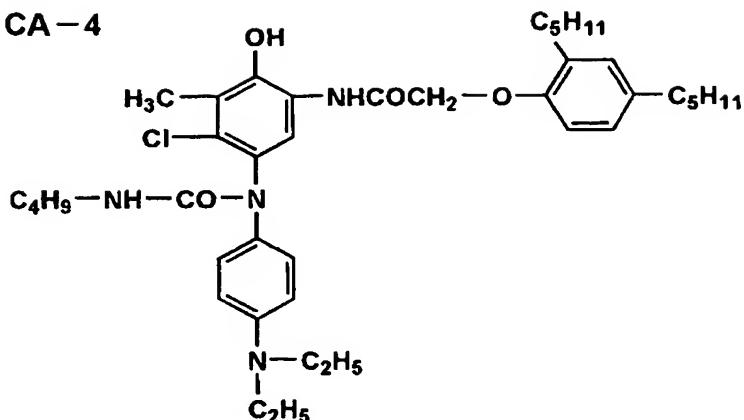
CA-3



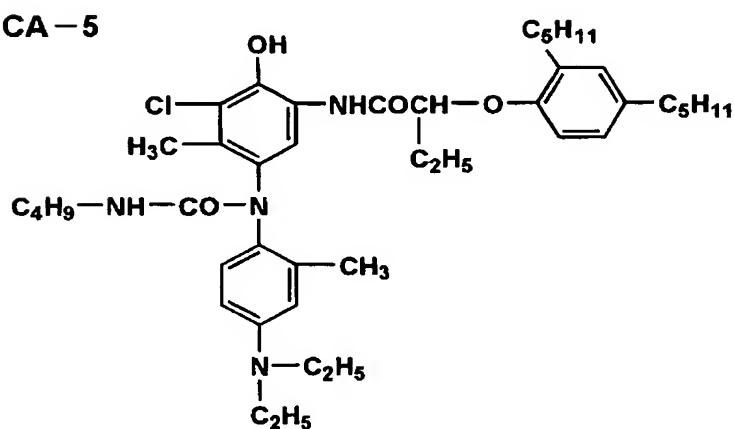
【0030】

【化2】

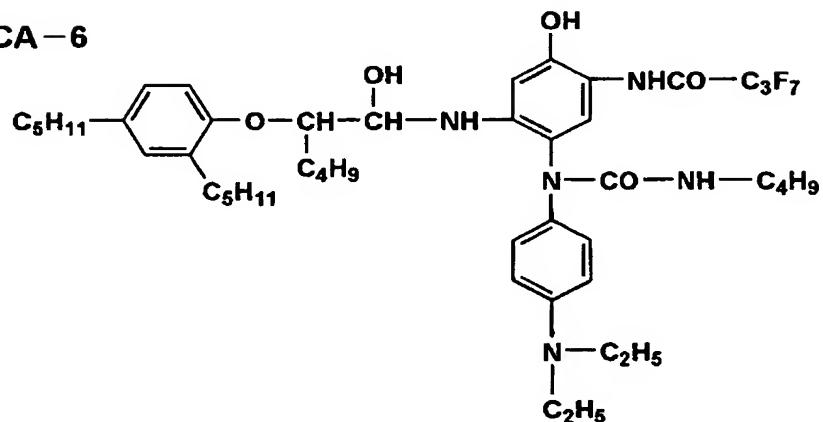
CA-4



CA-5



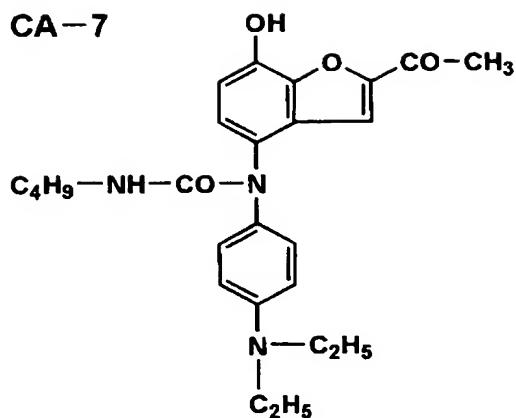
CA-6



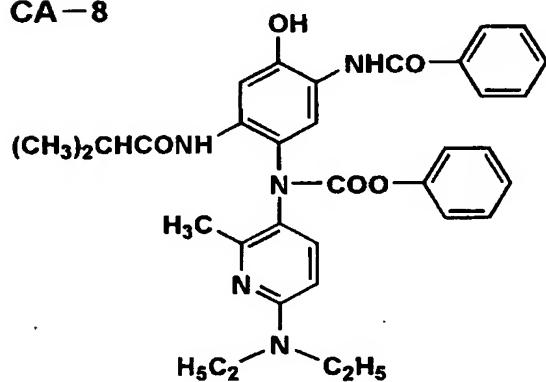
【0031】

【化3】

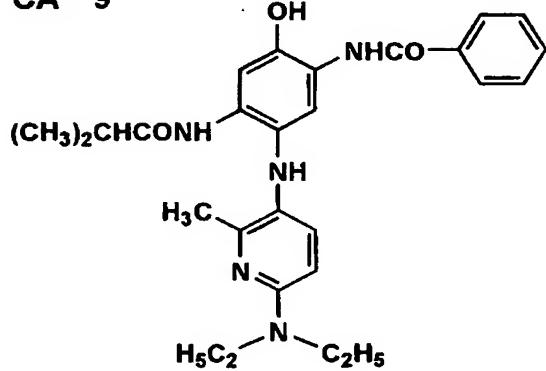
CA-7



CA-8



CA-9



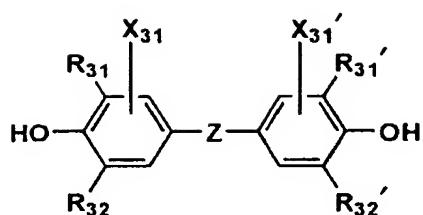
【0032】

また、必要に応じてロイコ型黄色発色性色素を併用することが好ましい。好ましい色素構造としては、下記一般式（1）で表される。

【0033】

【化4】

一般式(1)



【0034】

一般式(1)において、Zは-S-基または-C(R₃₃)(R_{33'})-基を表し、R₃₃、R_{33'}は、各々水素原子または置換基を表す。R₃₃、R_{33'}の表す置換基としては、例えば、アルキル基、(メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、t-アミル、t-オクチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル等の各基)、アルケニル基(ビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、イソヘキセニル、シクロヘキセニル、ブテニリデン、イソペンチリデン等の各基)、アルキニル基(エチニル、プロピニリデン等の各基)、アリール基(フェニル、ナフチル等の各基)、ヘテロ環基(フリル、チエニル、ピリジル、テトラヒドロフラニル等の各基)等の他、ハロゲン、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、ニトロ、アミノ、アシルアミノ、スルホニルアミノ、スルホニル、カルボキシ、アルコキカルボニル、アリールオキカルボニル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、スルホ等の各基が挙げられる。R₃₃、R_{33'}として好ましくは水素原子またはアルキル基である。

【0035】

R₃₁、R₃₂、R_{31'}、R_{32'}は、各々置換基を表すが、置換基としては、一般式(1)のR₃₃、R_{33'}の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

【0036】

R₃₁、R₃₂、R_{31'}、R_{32'}として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基等であるが、アルキル基が更に好ましい。

【0037】

アルキル基上の置換基としては、上記R₃₃、R_{33'}の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

【0038】

R₃₁、R₃₂、R_{31'}、R_{32'}として更に好ましくは、t-ブチル、t-アミル、t-オクチル、1-メチルシクロヘキシル等の3級アルキル基である。

【0039】

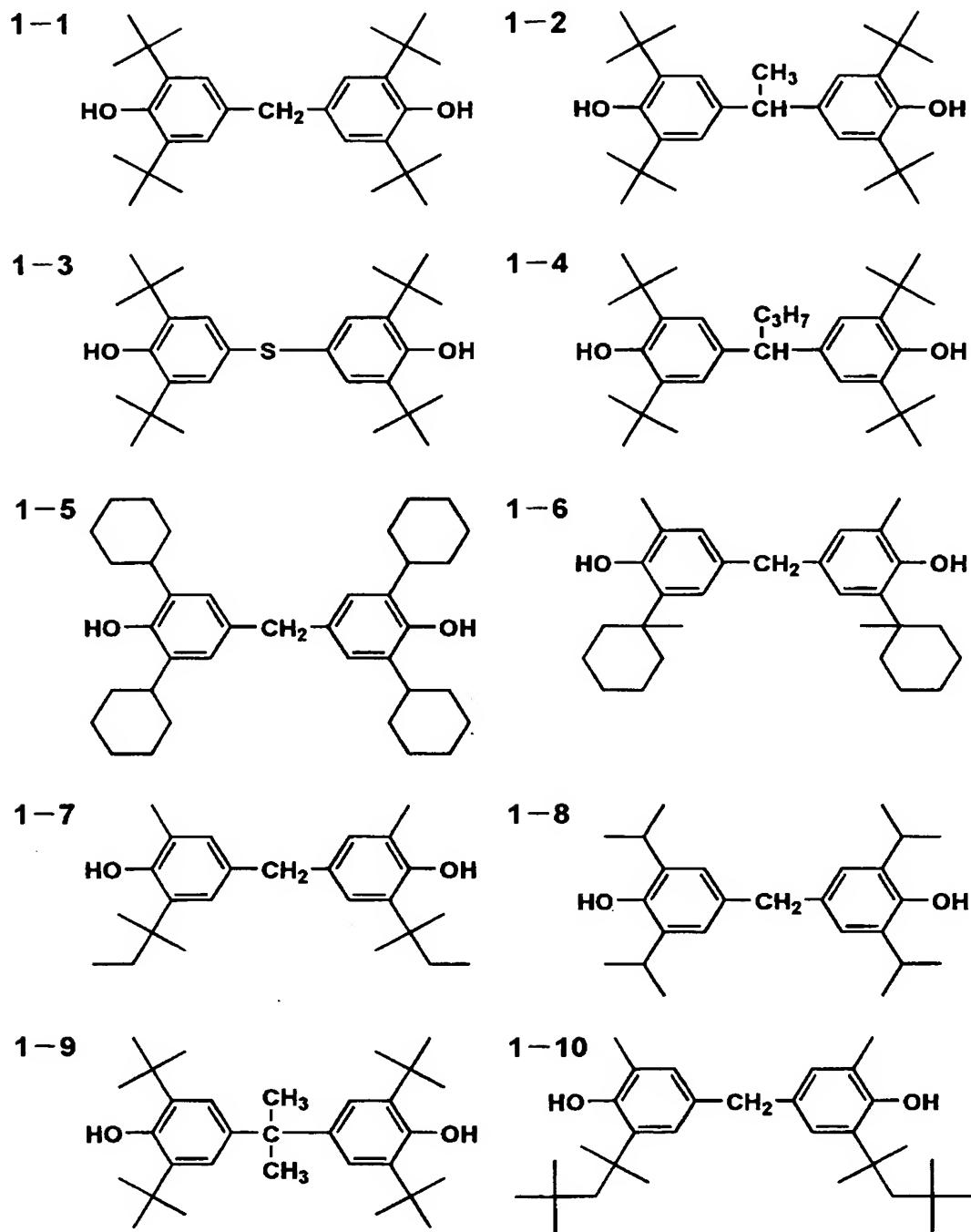
X₃₁、X_{31'}は、各々水素原子または置換基を表すが、置換基としては、上記R₃₃、R_{33'}の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

【0040】

以下に、一般式(1)で表されるビスフェノール化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0041】

【化5】



【0042】

好ましい添加形態及び添加量については、上述したシアン発色性ロイコ染料の好ましい範囲と同一である。

【0043】

(感光性ハロゲン化銀粒子)

次いで、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いられる感光性ハロゲン化銀粒子（以下、単にハロゲン化銀粒子ともいう）について説明する。尚、本発明における感光性ハロゲン化銀粒子とは、ハロゲン化銀結晶の固有の性質として本来的に光吸収することができ、または人為的に物理化学的な方法により可視光ないし赤外光を吸収することができ、且つ紫外光領域から赤外光領域の光波長範囲内のいずれかの領域の光を吸収したときに、ハロゲン化銀結晶内または結晶表面において、物理化学的变化が起こり得るよう処理製造されたハロゲン化銀結晶粒子をいう。

【0044】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子自体は、P. Glafkides著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Monteil社刊、1967年)、G. F. Duffin著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (The Focal Press刊、1964年) 等に記載された方法を用いてハロゲン化銀粒子乳剤として調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせ等のいずれを用いてもよいが、上記方法の中でも形成条件をコントロールしつつハロゲン化銀粒子を調製する、いわゆるコントロールドダブルジェット法が好ましい。ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよいが、臭化銀または沃臭化銀であることが特に好ましい。

【0045】

沃臭化銀の場合は、沃度含有量は0.02～6モル%/Agモルの範囲であることが好ましい。沃度はハロゲン化銀粒子全体に分布するように含有させても、或いはハロゲン化銀粒子の特定箇所、例えば、粒子の中心部の沃度の濃度を高く

し、表面近傍における濃度を低くまたは実質上ゼロとなるようなコア／シェル型構造としてもよい。

【0046】

粒子形成は、通常、ハロゲン化銀種粒子（核粒子）生成と粒子成長の2段階に分けられ、一度にこれらを連続的に行う方法でもよく、或いは核（種粒子）形成と粒子成長を分離して行う方法でもよい。粒子形成条件としては、pAg、pH等をコントロールして粒子形成を行うコントロールドダブルジェット法が粒子形状やサイズのコントロールができる点で好ましい。例えば、核生成と粒子成長を分離して行う方法の場合には、先ず、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩をゼラチン水溶液中で均一、急速に混合させて核生成（核生成工程）を行った後、コントロールされたpAg、pH等のもとで、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を供給しつつ、粒子成長させる粒子成長工程によりハロゲン化銀粒子を調製する。

【0047】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、画像形成後の白濁や色調（黄色味）を低く抑えるため、及び良好な画質を得るためにハロゲン化銀粒子の粒径は、総じて小さい方が好ましいが、本発明においては、0.01μm～0.04μmの範囲の粒径を有するハロゲン化銀粒子の総和（銀量換算）が、全ハロゲン化銀粒子の銀量の5～50質量%の範囲であることが一つの特徴であり、好ましくは、平均粒径が0.02μm未満の粒子を計測対象外としたときの値として、0.02μm～0.04μmの範囲のハロゲン化銀粒子の銀量の総計が、全ハロゲン化銀粒子の銀量の10～40質量%以下である。

【0048】

用いるハロゲン化銀粒子分布を上記で規定する範囲とすることにより、カバーリングパワーと画像色調が両立される。即ち、粒径の小さいハロゲン化銀の比率が高いと、現像点数が多くなり高いカバーリングパワーが得られる。一方、微小な現像銀数が増えるためか、加熱現像の特に高濃度領域の画像色調は赤色を帯び、劣化傾向が認められるが、併用するシアン発色性ロイコ染料を併用することにより改良される。更に、微小な現像銀或いは微小なハロゲン化銀粒子が存在すると、画像保存時の光学濃度や画像色調が変化しやすいが、本発明の範囲での粒径

及び質量比率では、その劣化が顕著にならない程度に軽減される。

【0049】

尚、ここでいう粒径とは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には、主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0050】

本発明において、ハロゲン化銀粒子は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる粒径の変動係数が30%以下をいう。好ましくは20%以下であり、更に好ましくは15%以下である。

【0051】

粒径の変動係数=粒径の標準偏差／粒径の平均値×100 (%)

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、14面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子などを挙げることができるが、これらの内で、特に、立方体、八面体、14面体、平板状ハロゲン化銀粒子が好ましい。

【0052】

平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は、好ましくは1.5以上、100以下、より好ましくは2以上、50以下がよい。これらは米国特許第5,264,337号、同第5,314,798号、同第5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。

【0053】

ハロゲン化銀粒子外表面の晶癖については、特に制限はないが、ハロゲン化銀粒子表面への増感色素の吸着反応において、晶癖（面）選択性を有する分光増感色素を使用する場合には、その選択性に適応する晶癖を相対的に高い割合で有するハロゲン化銀粒子を使用することが好ましい。例えば、ミラー指数〔100〕の結晶面に選択性に吸着する増感色素を使用する場合には、ハロゲン化銀粒子外表面において〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50

%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。尚、ミラーフィルター指数〔100〕面の比率は、増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)により求めることができる。

【0054】

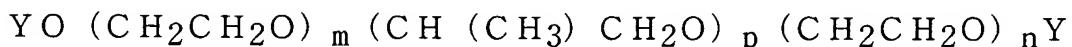
本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子形成時に平均分子量が5万以下の低分子量ゼラチンを用いて調製することが好ましいが、特に、ハロゲン化銀粒子の核形成時に用いることが好ましい。低分子量ゼラチンは、平均分子量5万以下のものであり、好ましくは2000~40000、更には5000~25000である。ゼラチンの平均分子量はゲル濾過クロマトグラフィーで測定することができる。

【0055】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子形成時に下記の一般式で示されるポリエチレンオキシド化合物を用いることができる。

【0056】

一般式



式中、Yは水素原子、 $-SO_3M$ 、または $-CO-B-COO M$ を表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基または炭素原子数5以下のアルキル基にて置換されたアンモニウム基を、Bは有機2塩基性酸を形成する鎖状または環状の基を表す。m及びnは各々0~50をpは1~100を表す。

【0057】

上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は、感光材料を製造するに際し、ゼラチン水溶液を製造する工程、ゼラチン溶液に水溶性ハロゲン化物及び水溶性銀塩を添加する工程、ハロゲン化銀乳剤を支持体上に塗布する工程等、乳剤原料を攪拌したり、移動したりする場合の著しい発泡に対する消泡剤として好ましく用いられてきたものであり、消泡剤として用いる技術は、例えば、特開昭44-9497号に記載されており、上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物も、核形成時の消泡剤としても機能する。

【0058】

上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は、銀に対して1質量%以下で用いるのが好ましく、より好ましくは0.01～0.1質量%で用いる。

【0059】

上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は、核形成時に存在していればよく、核形成前の分散媒中に予め加えておくのが好ましいが、核形成中に添加してもよいし、核形成時に使用する銀塩水溶液やハライド水溶液に添加して用いてもよい。好ましくはハライド水溶液もしくは両方の水溶液に0.01～2.0質量%で添加して用いることである。また、核形成工程の少なくとも50%に亘る時間で存在せしめるのが好ましく、更に好ましくは70%以上に亘る時間で存在せしめる。上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は、粉末で添加しても、メタノール等の溶媒に溶かして添加してもよい。

【0060】

尚、核形成時の温度は5～60℃、好ましくは15～50℃であり、一定の温度であっても、昇温パターン（例えば、核形成開始時の温度が25℃で、核形成中徐々に温度を挙げ、核形成終了時の温度が40℃の様な場合）やその逆のパターンであっても前記温度範囲内で制御するのが好ましい。

【0061】

核形成に用いる銀塩水溶液及びハライド水溶液の濃度は、3.5モル/L以下が好ましく、更には0.01～2.5モル/Lの低濃度域で使用されるのが好ましい。核形成時の銀イオンの添加速度は、反応液1L当たり $1.5 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-1}$ モル/分が好ましく、更に好ましくは $3.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^{-2}$ モル/分である。

【0062】

核形成時のpHは1.7～10の範囲に設定できるが、アルカリ側のpHでは形成する核の粒径分布を広げるため、好ましくはpH2～6である。また、核形成時のpBrは0.05～3.0程度、好ましくは1.0～2.5、更には1.5～2.0がより好ましい。

【0063】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀粒子は、熱現像前の露光では、現像反応の触媒として機能し得る潜像を該ハロゲン化銀粒子の表面に形成し、熱現像過程経過後の露光では該ハロゲン化銀粒子の表面より内部に多くの潜像を形成するようになるため、表面における潜像形成が抑制されるハロゲン化銀粒子であることが一つの特徴である。

【0064】

また、米国特許第6,423,481号のExample-11に記載されているように、有機溶媒中で形成される感光性ハロゲン化銀粒子を用いても構わない。即ち、AgXの保護コロイドと脂肪族カルボン酸銀塩の分散バインダーが同じであれば、感光性ハロゲン化銀粒子と非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子が均一且つ互いに隣接しやすくなり、その結果加熱現像時に非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子から遊離した銀が、触媒となる感光性ハロゲン化銀上の潜像及び近傍に移動しやすくなることによって、更に高いカバーリングパワーが得られる場合があるからである。

【0065】

本発明において、電子トラップ性ドーパントをハロゲン化銀粒子の内部に含有させることができが好ましく、この構成とすることにより、感度及び画像保存性が改良される。

【0066】

本発明において、感光性ハロゲン化銀粒子内部に適度なドーパントを含有させる方法としては、特に制限はないが、例えば、特開平9-43765号、特開2001-42471号に記載されている方法を用いることができる。ここで用いられる電子トラップ性ドーパントとは、ハロゲン化銀を構成する銀及びハロゲン以外の元素または化合物であって、当該ドーパント自身が自由電子をトラップ（捕獲）できる性質を有するまたは当該ドーパントがハロゲン化銀粒子内に含有されることで、電子トラップ性の格子欠陥等の部位が生じるものをいう。例えば、銀以外の金属イオンまたはその塩もしくは錯体、硫黄、セレン、テルルのようなカルコゲン（酸素族元素）またはカルコゲン、または窒素原子を含む無機化合物または有機化合物、希土類イオンまたはその錯体等が挙げられる。

【0067】

金属イオンまたはその塩もしくは錯体としては、鉛イオン、ビスマスイオン、金イオン等または臭化鉛、硝酸鉛、炭酸鉛、硫酸鉛、硝酸ビスマス、塩化ビスマス、三塩化ビスマス、炭酸ビスマス、ビスマス酸ナトリウム、塩化金酸、酢酸鉛、ステアリン酸鉛、酢酸ビスマス等を挙げることができる。

【0068】

硫黄、セレン、テルルのようなカルコゲンを含む化合物としては、写真業界において、一般にカルコゲン増感剤として知られているカルコゲン放出性の種々の化合物を使用することができる。また、カルコゲンまたは窒素を含有する有機物としては、ヘテロ環式化合物が好ましい。例えば、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プロリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、インドレニン、テトラザインデンであり、好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、テトラザインデンである。

【0069】

尚、上記のヘテロ環式化合物は置換基を有していてもよく、置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、より好

ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基である。

【0070】

尚、本発明に用いられるハロゲン化銀粒子には、上記のドーパントのように電子トラップ性ドーパントとして機能するように、或いはホールトラップ性ドーパントとして機能するように元素周期律表の6族から11族に属する遷移金属のイオンを当該金属の酸化状態を配位子（リガンド）等により化学的に調製して含有させてもよい。上記の遷移金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Ptが好ましい。

【0071】

本発明において、上記の各種ドーパントについては、1種類でも同種或いは異種の化合物もしくは錯体を2種以上併用してもよい。これらのドーパントはどのような化学的形態でもハロゲン化銀粒子内に導入してもよい。

【0072】

ドーパントの好ましい含有率は、銀1モルに対し $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10$ モルの範囲が好ましく、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの範囲がより好ましい。更に、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましい。

【0073】

但し、最適量はドーパントの種類、ハロゲン化銀粒子の粒径、形状等、その他環境条件等に依存するのでこれらの条件に応じてドーパント添加条件の最適化の検討をすることが好ましい。

【0074】

本発明においては、遷移金属錯体または錯体イオンとしては、下記一般式で表されるものが好ましい。

【0075】

一般式 $[ML_6]^m$

式中、Mは元素周期表の6～11族の元素から選ばれる遷移金属、Lは配位子を表し、mは0、-、2-、3-または4-を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲンイオン（例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン）、シアナイト、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つまたは二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なっていてもよい。

【0076】

これらの金属のイオンまたは錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に、核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に亘って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、例えば、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布をもたせて含有させることもできる。

【0077】

これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば、金属化合物粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器

に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオンまたは錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後、物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0078】

尚、非金属性ドーパントも上記の金属性ドーパントと同様の方法によってハロゲン化銀内部に導入することができる。本発明に係るイメージング材料において、上記のドーパントが電子トラップ性を有するか否かについては、次のように、写真業界において従来一般的に用いられている方法で評価することができる。即ち、上記のドーパントまたはその分解物がハロゲン化銀粒子内にドープされたハロゲン化銀粒子からなるハロゲン化銀乳剤を、マイクロ波光伝導測定法等による光伝導測定によりドーパントを含有していないハロゲン化銀粒子乳剤を基準として光伝導の減少度を測定することにより評価できる。または、当該ハロゲン化銀粒子の内部感度と表面感度の比較実験によってもできる。

【0079】

本発明に係るハロゲン化銀粒子は、いかなる方法で感光性層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀粒子は還元可能な銀源（脂肪族カルボン酸銀塩）に近接するように配置するのが好ましい。

【0080】

（脂肪族カルボン酸銀塩粒子）

本発明に係るハロゲン化銀は予め調製しておき、これを脂肪族カルボン酸銀塩粒子を調製するための溶液に添加することが、ハロゲン化銀調製工程と脂肪族カルボン酸銀塩粒子調製工程を分離して扱え、製造コントロール上も好ましいが、英國特許第1,447,454号に記載されている様に、脂肪族カルボン酸銀塩粒子を調製する際に、ハライドイオン等のハロゲン成分を脂肪族カルボン酸銀塩形成成分と共に存させ、これに銀イオンを注入することで、脂肪族カルボン酸銀塩粒子の生成とほぼ同時に生成させることもできる。また、脂肪族カルボン酸銀塩

にハロゲン含有化合物を作用させ、脂肪族カルボン酸銀塩のコンバージョンによりハロゲン化銀粒子を調製することも可能である。即ち、予め調製された脂肪族カルボン酸銀塩の溶液もしくは分散液、または脂肪族カルボン酸銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、脂肪族カルボン酸銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。

【0081】

ハロゲン化銀粒子形成成分としては、無機ハロゲン化合物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例には、米国特許第4, 009, 039号、同第3, 457, 075号、同第4, 003, 749号、英国特許第1, 498, 956号及び特開昭53-27027号、同53-25420号に詳説される金属ハロゲン化物、ハロゲン化アンモニウム等の無機ハロゲン化物、例えば、トリメチルフェニルアンモニウムプロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムプロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムプロマイドの様なオニウムハライド類、例えば、ヨードフォルム、ブロモフォルム、四塩化炭素、2-ブロム-2-メチルプロパン等のハロゲン化炭化水素類、N-ブロム琥珀酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド等のN-ハロゲン化合物、その他、例えば、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酢酸、2-ブロムエタノール、ジクロロベンゾフェノン等がある。このように、ハロゲン化銀を有機酸銀とハロゲンイオンとの反応により有機酸銀塩中の銀の一部または全部をハロゲン化銀に変換することによって調製することもできる。また、別途調製したハロゲン化銀に脂肪族カルボン酸銀塩の一部をコンバージョンすることで製造したハロゲン化銀粒子を併用してもよい。

【0082】

これらのハロゲン化銀粒子は、別途調製したハロゲン化銀粒子、脂肪族カルボン酸銀塩のコンバージョンによるハロゲン化銀粒子とも、脂肪族カルボン酸銀塩1モルに対し0. 001～0. 7モル、好ましくは0. 03～0. 5モルで使用するのが好ましい。

【0083】

別途調製した感光性ハロゲン化銀粒子は、脱塩工程により不要な塩類等を、例えば、ヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により脱塩することができるが、脱塩しないで用いることもできる。

【0084】

(非感光性脂肪族カルボン酸銀塩)

次いで、本発明に係る非感光性脂肪族カルボン酸銀塩について説明する。

【0085】

本発明に係る非感光性脂肪族カルボン酸銀塩は、還元可能な銀源であり、炭素数10～30、好ましくは15～25の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。好適な銀塩の例としては、以下のものが挙げられる。

【0086】

例えば、没食子酸、蔥酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩が挙げられ、好ましい銀塩としてはベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀が挙げられる。

【0087】

また、本発明においては、脂肪族カルボン酸銀塩が2種以上混合されていることは、現像性を上げ高濃度、高コントラストの銀画像を形成する上で好ましく、例えば、2種以上の脂肪族カルボン酸混合物に銀イオン溶液を混合して調製することが好ましい。

【0088】

一方、現像後の画像の保存性等の観点からは、脂肪族カルボン酸銀の原料である脂肪族カルボン酸の融点が50℃以上、好ましくは60℃以上である脂肪族カルボン酸の銀塩の含有比率が60%以上、好ましくは、70%以上、更に好ましくは、80%以上であることが好ましい。この観点からは、具体的には、ベヘン酸銀の含有率が高いことが好ましい。

【0089】

脂肪族カルボン酸銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールドダブルジェット法等が好まし

く用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ（例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど）を作製した後に、コントロールドダブルジェット法により、前記ソープと硝酸銀などを混合して脂肪族カルボン酸銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0090】

本発明に係る脂肪族カルボン酸銀塩は、米国特許第6, 465, 167号、欧州特許第1, 168, 069A1号及び特開2002-23303号に開示されているようなコア／シェル構造を有する結晶粒子、或いは欧州特許第1, 152, 287A2号及び特開2002-49119号に開示されている2量体であってもよい。尚、コア／シェル構造にする場合には、コア部またはシェル部のいずれかの全部または一部を脂肪族カルボン酸銀以外の有機銀塩、例えば、フタル酸、ベンゾイミダゾールなどの有機化合物の銀塩を当該結晶粒子の構成成分として使用してもよい。

【0091】

本発明に係る脂肪族カルボン酸銀塩において、平均円相当径が0. 05μm以上、0. 8μm以下であることが好ましく、平均厚さが0. 005μm以上、0. 07μm以下であることが好ましく、特に好ましくは、平均円相当径が0. 2μm以上、0. 5μm以下であり平均厚さ0. 01μm以上、0. 05μm以下である。

【0092】

平均円相当径が0. 05μm以下では透明性には優れるが、画像保存性が悪く、また平均円相当径が0. 8μm以上では失透が激しい。平均厚さが0. 005μm以下では、表面積が大きく現像時の銀イオン供給が急激に行われ、特に低濃度部では銀画像に使われずに、膜中に残存する銀イオンが多量に存在する結果、画像保存性が著しく劣化する。また、平均厚さが0. 07μm以上では、表面積が小さくなり、画像安定性は向上するが、現像時の銀供給が遅く、特に高濃度部での現像銀形状の不均一を招き、結果最高濃度が低くなりやすい。

【0093】

平均円相当径を求めるには、分散後の脂肪族カルボン酸銀塩を希釈してカーボン支持膜付きグリッド上に分散し、透過型電子顕微鏡（例えば、日本電子製、2000FX型）、直接倍率5000倍にて撮影を行い、スキャナにてネガをデジタル画像として取り込み、適当な画像処理ソフトを用いて粒径（円相当径）を300個以上測定し、平均粒径を算出することができる。

【0094】

平均厚さを求めるには、通常のTEM（透過型電子顕微鏡）を用いた方法により算出することができる。

【0095】

その他、電子顕微鏡観察技法、及び試料作製技法の詳細については「日本電子顕微鏡学会関東支部編／医学・生物学電子顕微鏡観察法」（丸善）、「日本電子顕微鏡学会関東支部編／電子顕微鏡生物試料作製法」（丸善）をそれぞれ参考にすることができます。

【0096】

適当な媒体に記録されたTEM画像は、画像1枚を少なくとも1024画素×1024画素、好ましくは2048画素×2048画素以上に分解し、コンピュータによる画像処理を行うことが好ましい。画像処理を行うためには、フィルムに記録されたアナログ画像はスキャナなどでデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調などを必要に応じ施すことが好ましい。その後、ヒストグラムを作成し、2値化処理によって脂肪族カルボン酸銀に相当する箇所を抽出する。

【0097】

上記抽出した脂肪族カルボン酸銀塩粒子の厚さを、300個以上適当なソフトでマニュアル測定し、平均値を求める。

【0098】

前記の形状を有する脂肪族カルボン酸銀塩粒子を得る方法としては、特に限定されないが、例えば、有機酸アルカリ金属塩ソープ形成時の混合状態または前記ソープに硝酸銀を添加する際の混合状態などを良好に保つことや、ソープに対する有機酸の割合、ソープと反応する硝酸銀の割合を最適に設定することなどが有

効である。

【0099】

本発明において、平板状の脂肪族カルボン酸銀塩粒子（平均円相当径が0.05μm以上、0.8μm以下であり、且つ平均厚さが0.005μm以上、0.07μm以下の脂肪族カルボン酸銀塩粒子をいう）は、必要に応じバインダーや界面活性剤などと共に予備分散した後、メディア分散機または高圧ホモジナイザなどで分散粉碎することが好ましい。上記予備分散方法としては、例えば、アンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機（ディゾルバ）、高速回転剪断型攪拌機（ホモミキサ）を使用することができる。

【0100】

また、上記メディア分散機としては、例えば、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミルなどの転動ミルや、媒体攪拌ミルであるビーズミル、アトライター、その他バスケットミルなどを用いることが可能であり、高圧ホモジナイザとしては壁、プラグなどに衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通過させるタイプなど様々なタイプを用いることができる。

【0101】

メディア分散時に使用されるセラミックスビーズに用いられるセラミックスとしては、例えば、Al₂O₃、BaTiO₃、SrTiO₃、MgO、ZrO、BeO、Cr₂O₃、SiO₂、SiO₂-Al₂O₃、Cr₂O₃-MgO、MgO-CaO、MgO-C、MgO-Al₂O₃（スピネル）、SiC、TiO₂、K₂O、Na₂O、BaO、PbO、B₂O₃、SrTiO₃（チタン酸ストロンチウム）、BeAl₂O₄、Y₃Al₅O₁₂、ZrO₂-Y₂O₃（立方晶ジルコニア）、3BeO-Al₂O₃-6SiO₂（合成エメラルド）、C（合成ダイヤモンド）、Si₂O-nH₂O、チッカ珪素、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ等が好ましい。分散時におけるビーズや分散機との摩擦による不純物生成が少ない等の理由から、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ（これらジルコニアを含有するセラミックスを、以下ジルコニアと略す）が特に好ましく用いられる。

【0102】

本発明に係る平板状脂肪族カルボン酸銀塩粒子を分散する際に用いられる装置類において、脂肪族カルボン酸銀塩粒子が接触する部材の材質として、例えば、ジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素などのセラミックス類またはダイヤモンドを用いることが好ましく、中でもジルコニアを用いることが好ましい。上記分散を行う際、バインダー濃度は脂肪族カルボン酸銀質量の0.1～10%添加することが好ましく、予備分散から本分散を通して液温が45℃を上回らないことが好ましい。また、本分散の好ましい運転条件としては、例えば、高圧ホモジナイザを分散手段として用いる場合には、29～100 MPa、運転回数は2回以上が運転条件として好ましい。また、メディア分散機を分散手段として用いる場合には、周速が6～13 m／秒が好ましい条件として挙げられる。

【0103】

本発明では、非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子が、結晶成長抑制剤または分散剤として機能する化合物の存在下で形成されたものであることが好ましい。また、結晶成長抑制剤または分散剤として機能する化合物が、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を有する有機化合物であることが好ましい。

【0104】

本発明において、脂肪族カルボン酸銀粒子の製造工程において、後述するよう分散剤として機能するt-ブタノール等を共存させた条件下で脂肪族カルボン酸銀を製造することが好ましい。これは共存させない条件下で製造したときより小粒径化や単分散化する機能があるので、更に高カバーリングパワーが得られるからである。

【0105】

炭素数が10以下のアルコール、好ましくは、第二級アルコール、第三級アルコールは、粒子製造工程での脂肪族カルボン酸ナトリウムの溶解度を上げることにより減粘し、攪拌効率を上げることで単分散で、且つ小粒径化する。分岐脂肪族カルボン酸及び脂肪族不飽和カルボン酸は、脂肪族カルボン酸銀が結晶化する際にメイン成分である直鎖脂肪族カルボン酸銀よりも立体障害性が高く、結晶格子の乱れが大きくなるため大きな結晶は生成せず、結果的に小粒径化する。

【0106】

本発明でいう銀イオン含有溶液における溶液とは任意の溶液を意味し、例えば、水溶液または有機溶剤との混合水溶液である。ここで用いることができる有機溶剤としては、水混和性であれば任意のものを使用でき、写真性能に悪影響を及ぼすものは好ましくなく、好ましくは水と混合できるアルコールまたはアセトンであり、より好ましくは第3級アルコールであり、更に好ましくは炭素数4～6の第3級アルコールである。上記したように銀イオン含有溶液には、炭素数4～6の第3級アルコールが含まれていてもよく、その場合は水溶性銀塩の水溶液の全体積に対し、体積として70%以下であり、好ましくは50%以下である。また、その溶液の温度としては0℃以上、50℃以下が好ましく、5℃以上、30℃以下がより好ましく、後述のように、水溶性銀塩を含む水溶液と脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の第3級アルコール水溶液を同時添加する場合は、5℃以上、15℃以下が最も好ましい。

【0107】

本発明で用いる脂肪族カルボン酸アルカリ塩は通常、溶液または懸濁液の形態、好ましくは溶液の形態で供給される。ここでいう溶液は任意の溶液であり、例えば、水溶液、有機溶剤との混合水溶液または有機溶剤溶液が挙げられる。ここで用いることができる有機溶剤としては、任意のものを使用でき、写真性能に悪影響を及ぼすものは好ましくなく、好ましくは水と混合できるアルコールまたはアセトンであり、より好ましくは第3級アルコールであり、更に好ましくは炭素数4～6の第3級アルコールである。脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩が有機溶剤との混合水溶液で供給される場合には、液の均一性を得るために用いられる有機溶媒の量は、水分の体積に対し、溶剤体積として3%以上、70%以下であり、好ましくは5%以上、50%以下である。この際、反応温度で最適な溶媒体積が変化するため、試行錯誤で最適量を決定することができる。

【0108】

尚、本発明において脂肪族カルボン酸銀塩を形成させるためには、銀イオン溶液、脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液、予め反応場に準備しておく溶液の少なくとも一つに脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩がひも状会合体

やミセルではなく実質的に透明溶液となり得る量の有機溶剤を含有させることが好ましい。添加される銀イオン含有溶液や脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は粒子の要求される特性によりpHを調製することができる。pH調製のために任意の酸やアルカリを添加することができる。また、粒子の要求される特性により、例えば調製する脂肪族カルボン酸銀の粒子サイズの制御のため反応容器中の温度を任意に設定することができるが、添加される銀イオン含有溶液や脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液も任意の温度に調整することができる。脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は液の流動性を確保するために、50℃以上に加熱保温することが好ましい。本発明に用いる脂肪族カルボン酸銀は第3級アルコールの存在下で調製されることが好ましい。本発明に用いる第3級アルコールは総炭素数15以下の物が好ましく、10以下が特に好ましい。好ましい第3級アルコールの例としては、t-ブタノール等が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

【0109】

本発明に用いられる第3級アルコールの添加時期は脂肪族カルボン酸銀調製時のいずれのタイミングでもよいが、脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、第3級アルコールの使用量は脂肪族カルボン酸銀調製時の溶媒としてのH₂Oに対して質量比で0.01～10の範囲で任意に使用することができるが、0.03～1の範囲が好ましい。本発明において好ましいりん片状の脂肪族カルボン酸銀塩は、水溶性銀塩を含む水溶液と脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩を含む第3級アルコール水溶液とを反応容器内で反応させる（反応容器内の液に脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩を含む第3級アルコール水溶液を添加する工程を含む。）際に、反応容器内の液（好ましくは、先行して入れた水溶性銀塩を含む水溶液、または水溶性銀塩を含む水溶液を先行することなく脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩を含む第3級アルコール水溶液と始めから同時に添加する場合は、後述のように、水もしくは水と第3級アルコールとの混合溶媒であり、水溶性銀塩を含む水溶液を先行して入れる場合においても水または水と第3級アルコールとの混合溶媒を予め入れておいてよい。）と添加する脂肪族カルボン酸アルカリ

金属塩を含む第3級アルコール水溶液との温度差を20℃以上85℃以下とする方法で製造されることが好ましい。.

【0110】

このような温度差を脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩を含む第3級アルコール水溶液の添加中に維持することによって、脂肪族カルボン酸銀塩の結晶形態等が好ましく制御される。本発明で用いる脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の第3級アルコール水溶液としては、液の均一性を得るために炭素数4～6の第3級アルコールと水との混合溶媒であることが好ましい。炭素数がこれを越えると水との相溶性が無く好ましくない。炭素数4～6の第3級アルコールの中でも、最も水との相溶性のあるt-ブタノールが最も好ましい。第3級アルコール以外の他のアルコールは還元性を有し、脂肪族カルボン酸銀塩形成時に弊害を生じるために好ましくない。脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の第3級アルコール水溶液に併用される第3級アルコール量は、この第3級アルコール水溶液中の水分の体積に対し、溶媒体積として3%以上、70%以下であり、好ましくは5%以上、50%以下である。

【0111】

本発明に用いる脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の第3級アルコール水溶液における脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の濃度は、質量比として、7質量%以上、50質量%以下であり、好ましくは、7質量%以上、45質量%以下であり、更に好ましくは、10質量%以上、40質量%以下である。反応容器に添加する脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の第3級アルコール水溶液の温度としては、脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の結晶化、固化の現象を避けるに必要な温度に保つておく目的で50℃以上、90℃以下が好ましく、より好ましくは60℃以上、85℃以下がより好ましく、65℃以上、85℃以下が最も好ましい。また、反応の温度を一定にコントロールするために上記範囲から選ばれるある温度で一定にコントロールされることが好ましい。

【0112】

本発明の製造方法において、形成された脂肪族カルボン酸銀塩の形状をコントロールするためには、銀イオン溶液及び脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩溶液を

適当な温度に調整する。銀イオン溶液の温度としては液の安定性を確保する目的で5℃以上、60℃以下が好ましく、より好ましくは5℃以上、40℃以下である。脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩溶液はアルカリセッケンの結晶化、固化の現象を避けるに必要な温度に保っておく目的で、50℃以上、90℃以下が好ましく、より好ましくは60℃以上、85℃以下である。更に、本発明に用いる銀イオン含有溶液、脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の溶液または懸濁液、或いは両液が添加される反応容器の液には、例えば特開昭62-65035号の一般式(1)で示される化合物、また、特開昭62-150240号に記載のような、水溶性基含有Nヘテロ環化合物、特開昭50-101019号記載のような無機過酸化物、特開昭51-78319号記載のような硫黄化合物、特開昭57-643号記載のジスルフィド化合物、また過酸化水素等を添加することができる。本発明においては、銀塩形成中の反応液温度は5℃以上、60℃以下に維持することが必要であり、より好ましくは10℃以上、50℃以下、更に好ましくは20℃以上、45℃以下に維持する。このような反応温度を維持することによって写真感光材料としての性能をより向上させることができる。

【0113】

本発明において脂肪族カルボン酸銀は通常、脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩(Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる)溶液または懸濁液と銀イオン含有溶液を反応させることで調製される。脂肪族カルボン酸銀の調製は任意の好適な容器中で回分式または連続式で行うことができる。反応容器中の搅拌は粒子の要求される特性によって任意の搅拌方法で搅拌することができる。脂肪族カルボン酸銀の調製法としては、脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩溶液或いは懸濁液の入った反応容器に銀イオン含有溶液を徐々に或いは急激に添加する方法、銀イオン含有溶液の入った反応容器に予め調製した脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩溶液或いは懸濁液を徐々に或いは急激に添加する方法、予め調製した銀イオン含有溶液及び脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法のいずれもが好ましく用いることができる。銀イオン含有溶液及び脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は調製する脂肪族カルボン酸銀の粒子サイズ制御のために任意の濃度のものを用いることができ(一般的な好ま

しい値は本明細書中に前記した)、また任意の添加速度で添加することができる。銀イオン含有溶液及び脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液の添加方法としては、添加速度一定で添加する方法、任意の時間関数による加速添加法或いは減速添加法にて添加することができる。また反応液に対し、液面に添加してもよく、また液中に添加してもよい。予め調製した銀イオン含有溶液及び脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法の場合には、銀イオン含有溶液或いは脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液のいずれかを先行させて添加することもできるが、銀イオン含有溶液を先行させて添加することが好ましい。先行度としては総添加量の0～50体積%が好ましく、0～25体積%が特に好ましい。また特開平9-127643号公報等に記載のように反応中の反応液のpHないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

【0114】

本発明において脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の第3級アルコール水溶液を使用する場合、脂肪族カルボン酸銀塩は、i) 銀イオン含有溶液が先に反応容器に全量存在する溶液中に脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の第3級アルコール水溶液をシングル添加する方法か、またはii) 銀イオン含有溶液と脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の第3級アルコール水溶液が、反応容器に同時に添加される時期が存在する方法(同時添加法)によって製造される。本発明においては、脂肪族カルボン酸銀塩の平均粒子サイズをコントロールし、分布を狭くする点で後者の同時に添加される方法が好ましい。その場合、総添加量の30体積%以上が同時に添加されることが好ましく、より好ましくは50～75体積%が同時に添加されることである。いずれかを先行して添加する場合は銀イオン含有溶液を先行させる方が好ましい。いずれの場合においても、反応容器中の液(前述のように先行して添加された銀イオン含有溶液または先行して銀イオン含有溶液を添加しない場合には、後述のように予め反応容器中に入れられている溶媒をいう。)の温度は、好ましくは5℃以上、75℃以下、より好ましくは5℃、以上60℃以下、最も好ましくは10℃以上、50℃以下である。反応の全行程にわたって前記温度から選ばれるある一定の温度にコントロールされることが好ましいが、

前記温度範囲内でいくつかの温度パターンでコントロールすることも好ましい。

【0115】

本発明において脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の第3級アルコール水溶液を使用する場合、脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の第3級アルコール水溶液と反応容器中の液との温度の温度差は、20℃以上、85℃以下が好ましく、より好ましくは30℃以上、80℃以下である。この場合脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の第3級アルコール水溶液の温度の方が高いことが好ましい。これにより、高温の脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の第3級アルコール水溶液が反応容器で急冷されて微結晶状に析出する速度と、銀イオンとの反応で脂肪族カルボン酸銀塩化する速度が好ましく制御され、脂肪族カルボン酸銀塩の結晶形態、結晶サイズ、結晶サイズ分布を好ましく制御することができる。また同時に熱現像記録材料、特に熱現像感光材料として性能をより向上させることができる。反応容器中には、予め溶媒を含有させておいてもよく、予め入れられる溶媒には水が好ましく用いられるが、前記第3級アルコールとの混合溶媒も好ましく用いられる。

【0116】

(カブリ防止剤及び画像安定化剤)

以下、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いられるカブリ防止剤及び画像安定化剤について説明する。

【0117】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、還元剤としては、後述するような、主にビスフェノール類を還元剤として用いることが好ましいが、これらの還元剤から水素を引き抜くことができる活性種を発生することにより、還元剤を不活性化できる化合物が含有されていることが好ましい。好適には無色の光酸化性物質として、露光時にフリーラジカルを反応活性種として生成可能な化合物が好ましい。

【0118】

従って、これらの機能を有する化合物であればいかなる化合物でもよいが、複数の原子からなる有機フリーラジカルが好ましい。かかる機能を有し、且つ銀塩光熱写真ドライイメージング材料に格別の弊害を生じることのない化合物であれ

ば、いかなる構造をもった化合物でもよい。

【0119】

また、これらのフリーラジカルを発生する化合物としては、発生するフリーラジカルに、還元剤と反応し不活性化するに十分な時間接触できる位の安定性をもたせるために炭素環式、または複素環式の芳香族基を有するものが好ましい。

【0120】

これらの化合物の代表的なものとして、以下に示すビイミダゾリル化合物、ヨードニウム化合物を挙げることができる。これらの好ましい具体例は、例えば、特開2000-321711号に記載されている化合物例を挙げることができる。これらの化合物の添加量は、 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ モル/ m^2 、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 である。尚、当該化合物は、本発明の感光材料において、いかなる構成層中にも含有させることができるが、還元剤の近傍に含有させることが好ましい。

【0121】

また、還元剤を不活性化し、還元剤が脂肪族カルボン酸銀塩を銀に還元できないようにする化合物として、反応活性種がハロゲン原子でないものが好ましいが、ハロゲン原子を活性種として放出する化合物も、ハロゲン原子でない活性種を放出する化合物と併用することにより、使用することができる。ハロゲン原子を活性種として放出できる化合物が多くのものが知られており、併用により良好な効果が得られる。

【0122】

また、上記の化合物の他に、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料中には、従来カブリ防止剤として知られている化合物が含まれてもよいが、上記の化合物と同様な反応活性種を生成することができる化合物であっても、カブリ防止機構が異なる化合物であってもよい。例えば、米国特許第3, 589, 903号、同第4, 546, 075号、同第4, 452, 885号、特開昭59-57234号、米国特許第3, 874, 946号、同第4, 756, 999号、特開平9-288328号、同9-90550号に記載されている化合物が挙げられる。更に、その他のカブリ防止剤としては、米国特許第5, 028, 523号及

び欧州特許第600, 587号、同第605, 981号、同第631, 176号に開示されている化合物が挙げられる。

【0123】

本発明においては、カブリ防止剤及び画像安定化剤として、上記の化合物の他に、銀イオンとキレート環を形成し得る化合物、例えば、フタル酸類のように隣接位に2つのカルボキシル基を有し、銀イオンとキレート環を形成し得る化合物も好ましく用いることができる。

【0124】

本発明においては、銀イオン還元剤の少なくとも一種が、ビスフェノール誘導体であることが好ましく、単独または他の異なる化学構造を有する還元剤と併せて用いることができる。本発明に係る銀塩光熱写真イメージング材料において、銀塩光熱写真ドライイメージング材料の保存におけるカブリ発生等による性能劣化及び熱現像後の銀画像の保存における色調劣化等を、予想外に抑制することができる。

【0125】

(銀イオン還元剤)

以下、本発明で用いることのできる還元剤について説明する。

【0126】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に内蔵させる好適な還元剤の例は、米国特許第3, 770, 448号、同第3, 773, 512号、同第3, 593, 863号、及びResearch Disclosure (以後、RDと略す場合がある) No. 17029及び同No. 29963に記載されており、公知の還元剤の中から適宜選択して使用することができるが、有機銀塩に脂肪族カルボン酸銀塩を使用する場合には、2個以上のフェノール基がアルキレン基または硫黄によって連結されたポリフェノール類、特にフェノール基のヒドロキシ置換位置に隣接した位置の少なくとも一つにアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、t-アブチル基、シクロヘキシル基等) またはアシル基 (例えば、アセチル基、プロピオニル基等) が置換したフェノール基の2個以上がアルキレン基または硫黄によって連結されたビスフェノール類を用いることができ

る。

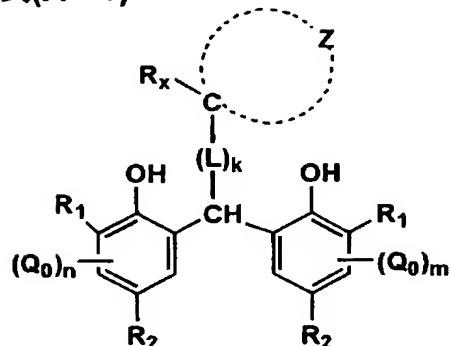
【0127】

特に本発明に好ましく用いられる還元剤としては、下記一般式(A-1)、より好ましくは下記一般式(A-2)の還元剤、一般式(A-4)または一般式(A-5)の化合物が用いられる。

【0128】

【化6】

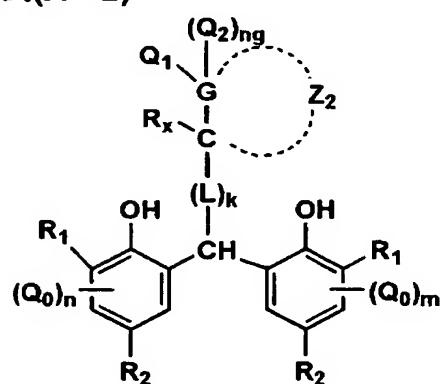
一般式(A-1)



【0129】

【化7】

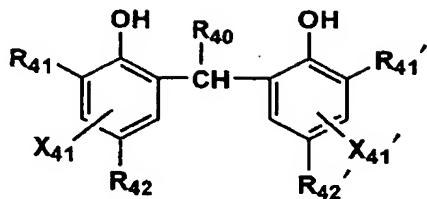
一般式(A-2)



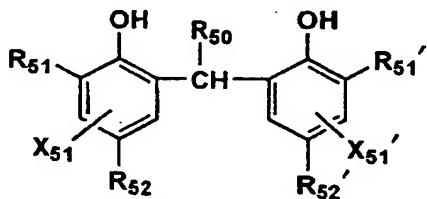
【0130】

【化8】

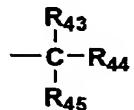
一般式(A-4)



一般式(A-5)



一般式(A)



【0131】

一般式(A-1) 中、Z は炭素原子と共に 3 ~ 10 員環を構成するのに必要な原子群を表し、Z は 3 ~ 10 員の非芳香族環または 5 ~ 6 員の芳香族環であるのが好ましく、3 ~ 10 員の非芳香族環であるのがより好ましい。該環として具体的に 3 員環としてはシクロプロピル、アジリジル、オキシラニル、4 員環としてはシクロブチル、シクロブテニル、オキセタニル、アゼチジニル、5 員環としてはシクロペンチル、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、テトラヒドロフラニル、ピロリジニル、テトラヒドロチエニル、6 員環としてはシクロヘキシリル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、テトラヒドロピラニル、ピラニル、ピペリジニル、ジオキサンニル、テトラヒドロチオピラニル、ノルカラニル、ノルピナニル、ノルボルニル、7 員環としてはシクロヘプチル、シクロヘプチニル

、シクロヘプタジエニル、8員環としてはシクロオクタニル、シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、シクロオクタトリエニル、9員環としてはシクロノナニル、シクロノネニル、シクロノナジエニル、シクロノナトリエニル、10員環としてはシクロデカニル、シクロデケニル、シクロデカジエニル、シクロデカトリエニル等の各基が挙げられる。

【0132】

好ましくは3～6員環であり、より好ましくは5～6員環であり、最も好ましくは6員環であり、その中でもヘテロ原子を含まない炭化水素環が好ましい。該環はスピロ原子を通じて他の環とスピロ結合を形成してもよいし、芳香族環を含む他の環と如何様にも縮環してよい。また環上には任意の置換基を有することができる。前記炭化水素環は $-C=C-$ や $-C\equiv C-$ を含むアルケニル構造やアルキニル構造を含む炭化水素環であることが特に好ましい。

【0133】

該置換基として具体的には、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、iso-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等）、アルケニル基（例えば、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基等）、シクロアルケニル基（例えば、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、1-プロピニル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等）、アルキルカルボニルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等）、カルボキシル基、アルキルカルボニルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基等）、ウレイド基（例えば、メチルアミノカルボニルアミノ基等）、アルキルスルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N-モルホリノカルボニル基等）

、スルファモイル基（スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルフォリノスルファモイル基等）、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキルスルホニアミド基（例えば、メタンスルホニアミド基、ブタンスルホニアミド基等）、アルキルアミノ基（例えばアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基等）、スルホ基、ホスフォノ基、サルファイト基、スルフィノ基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等）、アルキルカルボニルアミノスルホニル基（例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等）、アルキニルアミノ++カルボニル基（例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等）、アルキルスルフィニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルフイニルアミノカルボニル基、エタンスルフイニルアミノカルボニル基等）等が挙げられる。また、置換基が2つ以上ある場合は、同じでも異なっていてもよい。特に好ましい置換基はアルキル基である。

【0134】

次に、Zが5～6員の芳香族環状基である場合について説明する。芳香族炭素環としては、単環でも縮環していてもよく、好ましくは炭素数6～30の単環または二環の芳香族炭素環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環等）が挙げられるが、好ましく用いられるのは、ベンゼン環である。また、芳香族ヘテロ環として好ましくは縮合環を有していてもよい5～6員の芳香族ヘテロ環である。更に好ましくは縮合環を有していてもよい5員の芳香族ヘテロ環である。この様なヘテロ環として、好ましくはイミダゾール、ピラゾール、チオフェン、フラン、ピロール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インドレニン、テトラザインデンであり、更に好ましくはイミダゾール、ピラゾール、チオフェン、フラン、ピロール、トリアゾール、チアジアゾール、

ル、テトラゾール、チアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくはチオフェン、フラン、チアゾールである。上記環は芳香族環を含む他の環と如何様にも縮環してよい。また環上には任意の置換基を有することができる。該置換基としては前述した3～10員の非芳香族環状基上の置換基と同じものを挙げることができる。Zが5～6員の芳香族環状基である場合、最も好ましいのはZが5員の芳香族ヘテロ環基である。

【0135】

R₁及びR₂は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または複素環基を表すが、アルキル基として具体的には炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、¹-エチル基、ペンチル基、i s o -ペンチル基、2-エチル-1-ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基等、アルケニル基としては、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等、アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。R₁として好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。更に好ましくはメチル基、t-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、最も好ましくはt-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基である。R₂として好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。更に好ましくは、メチル基、2-ヒドロキシエチル基である。R₁及びR₂で表されるアリール基として具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。R₁及びR₂で表される複素環基として具体的にはピリジン基、キノリン基、イソキノリン基、イミダゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、テトラゾール基等の芳香族ヘテロ環基やピペリジノ基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、テトラヒドロピラニル基等の非芳香族ヘテ

口環基が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよく、該置換基としては前述の環上の置換基を挙げることができる。

【0136】

R_1 及び R_2 の最も好ましい組み合わせは R_1 が第3級アルキル基（例えば t -ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基等）であり、 R_2 が第1級アルキル基（例えばメチル基、2-ヒドロキシエチル基等）である。

【0137】

R_X は水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表すが、アルキル基として具体的には炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、 i so-ペンチル基、2-エチル-1-ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基等、アルケニル基としてはエテニル-2-プロペニル基、3-ブテン基、1-メチル-3-ブロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブロテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-ブロピニル基等が挙げられる。より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基等が挙げられる。好ましくは R_X は水素原子である。

【0138】

Q_0 はベンゼン環上に置換可能な基を表すが、具体的には炭素数1～25のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、ハロゲン化アルキル基（トリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、アルキニル基（プロパルギル基等）、グリシル基、アクリレート基、メタクリレート基、アリール基（フェニル基等）、複素環基（ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等）、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペ

ンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（フェノキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（フェニルオキシカルボニル基等）、スルホンアミド基（メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等）、スルファモイル基（アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、ウレタン基（メチルウレトイド基、エチルウレトイド基、ペンチルウレトイド基、シクロヘキシルウレトイド基、フェニルウレトイド基、2-ピリジルウレトイド基等）、アシル基（アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等）、カルバモイル基（アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等）、アミド基（アセトアミド基、プロピオニアミド基、ブタニアミド基、ヘキサンアミド基、ベンズアミド基等）、スルホニル基（メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等）、アミノ基（アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等）、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、オキザモイル基等を挙げることができる。またこれらの基は更にこれらの基で置換されていてもよい。n及びmは0～2の整数を表すが、最も好ましくはn、m共に0の場合である。

【0139】

Lは2価の連結基を表すが、好ましくはメチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基であり、炭素数は1～20が好ましく、1～5がより好ましい。k

は0～1の整数を表すが最も好ましくはk=0の場合である。

【0140】

一般式(A-2)中、Q₁はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、Q₂は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表すが、ハロゲン原子として具体的には塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。好ましくはフッ素、塩素、臭素である。アルキル基として具体的には炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、i s o-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基等、アルケニル基としては、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基等、アルキニル基としては、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。より好ましくは、メチル基、及びエチル基である。アリール基として具体的にはフェノル基、ナフチル基が挙げられる。ヘテロ環基としてはピリジル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基等の5～6員環のヘテロ芳香族基が好ましく挙げられる。Gは窒素原子または炭素原子を表すが、好ましくは炭素原子である。n gは0または1を表すが好ましくは1である。

【0141】

Q₁として最も好ましくはメチル基であり。Q₂として好ましくは水素原子、またはメチル基であり最も好ましくは水素原子である。

【0142】

Z₂は炭素原子及びGと共に3～10員の非芳香族環を構成するのに必要な原子群を表すが、該3～10員の非芳香族環としては、前述の一般式(A-1)におけるものと同義である。

【0143】

R₁、R₂、R_X、Q₀、k、n、及びmは一般式(A-1)におけるものと同義である。

【0144】

次に本発明に関わる一般式（A-4）または一般式（A-5）で表される、前記還元剤について説明する。

【0145】

前記一般式（A-4）において、R₄₀は前記一般式（A）を表すが、R₄₃～R₄₅は水素原子または置換基を表す。R₄₃～R₄₅が表す置換基としては、例えば、アルキル基、（メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル等の各基）、アルケニル基（ビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、イソヘキセニル、シクロヘキセニル、ブテニリデン、イソペンチリデン等の各基）、アルキニル基（エチニル、プロピニリデン等の各基）、アリール基（フェニル、ナフチル等の各基）、ヘテロ環基（フリル、チエニル、ピリジル、テトラヒドロフラニル等の各基）等の他、ハロゲン、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、ニトロ、アミノ、アシルアミノ、スルホニルアミノ、スルホニル、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、スルホ等の各基が挙げられる。

【0146】

前記一般式（A）のCがR₄₃～R₄₅のどれとも環を形成しない場合は、R₄₀は少なくとも1つの置換されてもよいエチレン基（2, 6-ジメチル-5-ヘプテニル、1, 5-ジメチル-4-ヘキセニル等）または置換されてもよいアセチレン基（1-プロピニル等）を含む。

【0147】

前記一般式（A）のCがR₄₃～R₄₅のどれかと環（フェニル、ナフチル、フリル、チエニル、ピリジル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル等）を形成する場合、R₄₀はこの環外に少なくとも1つの置換されてもよいエチレン基（ビニル、プロペニル、アクリルオキシ、メタクリルオキシ等）または置換されていてもよいアセチレン基（エチニル、アセチレンカルボニルオキシ等）を含む。

【0148】

R_{41} 、 R_{41}' 、 R_{42} 、 R_{42}' 、 X_{41} 、 X_{41}' は、各々水素原子または置換基を表すが、置換基としては $R_{43} \sim R_{45}$ の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

【0149】

R_{41} 、 R_{41}' 、 R_{42} 、 R_{42}' としては好ましくはアルキル基であり、具体的には $R_{43} \sim R_{45}$ の説明で挙げたアルキル基の例と同様の基が挙げられる。

【0150】

前記一般式 (A-5) において、 R_{50} は、水素原子または置換基を表すが、置換基としては一般式 (A) の $R_{43} \sim R_{45}$ の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。 R_{50} として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基であり、更に好ましくは水素原子またはアルキル基である。

【0151】

R_{51} 、 R_{51}' 、 R_{52} 、 R_{52}' 、 X_{51} 、 X_{51}' は、各々水素原子または置換基を表すが、置換基としては、一般式 (A) の $R_{43} \sim R_{45}$ の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

【0152】

R_{51} 、 R_{51}' 、 R_{52} 、 R_{52}' として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基等であり、具体的には、 $R_{43} \sim R_{45}$ の説明で挙げたアルキル基、アルケニル基、アルキニル基の例と同様の基が挙げられる。

【0153】

但し R_{51} 、 R_{51}' 、 R_{52} 、 R_{52}' 、 X_{51} 、 X_{51}' の少なくとも 1 つが置換されてもよいエチレン基（ビニル、アリル、メタクリルオキシメチル等）または置換されてもよいアセチレン基（エチニル、プロパルギル、プロパルギルオキシカルボニルオキシメチル等）を含む。

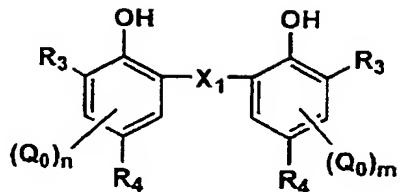
【0154】

本発明においては、前記一般式 (A-1) で表される化合物と下記一般式 (A-3) で表される化合物とを併用することが好ましい。併用比率としては [一般式 (A-1) の質量] : [一般式 (A-3) の質量] = 95 : 5 ~ 55 : 45 が好ましく、より好ましくは 90 : 10 ~ 60 : 40 である。

【0155】

【化9】

一般式(A-3)



【0156】

前記一般式 (A-3) 中、 X_1 はカルコゲン原子または C H R を表す。カルコゲン原子としては、硫黄、セレン、テルルであり、好ましくは硫黄原子である。C H R における R は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルケニル基を表し、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等であり、アルキル基としては置換、または無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましい。アルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、ヘキサジエニル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基等である。

【0157】

これらの基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、一般式 (A-1) において記載した置換基を用いることができる。また、置換基が 2 つ以上ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

【0158】

R_3 はアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよいが、少なくとも一方は 2 級または 3 級のアルキル基である。アルキル基としては置換または無置換の炭素数 1 ~ 20 のものが好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-

オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基等が挙げられる。

【0159】

アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、例えばアリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等が挙げられる。また、 $(Q_0)_n$ 及び $(Q_0)_m$ と飽和環を形成してもよい。R₃は、好ましくはいずれも2級または3級のアルキル基であり、炭素数2以上、20以下が好ましい。より好ましくは3級アルキル基である。更に好ましくはt-ブチル基、t-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、最も好ましくは1-メチルシクロヘキシル基である。

【0160】

R₄は水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。ベンゼン環に置換可能な基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、スルフィニル基、シアノ基、ヘテロ環基等が挙げられる。複数のR₃、R₄は同じでも異なっていてもよい。

【0161】

R₄は炭素数1～5が好ましく、更に好ましくは炭素数1～2である。これらの基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、一般式(A-1)において記載した置換基を用いることができる。R₄は好ましくはいずれも炭素数1～20のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

【0162】

Q₀は一般式(A-1)におけるものと同義である。また、Q₀はR₃、R₄と飽和環を形成してもよい。Q₀は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

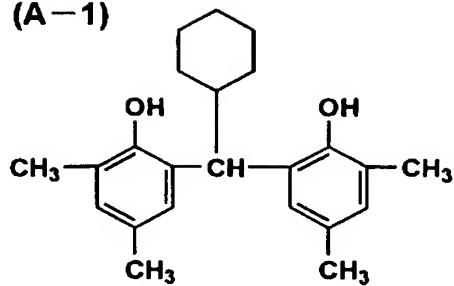
【0163】

以下に、本発明の一般式 (A-1) ~ (A-5) で表される化合物の具体例を列記するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

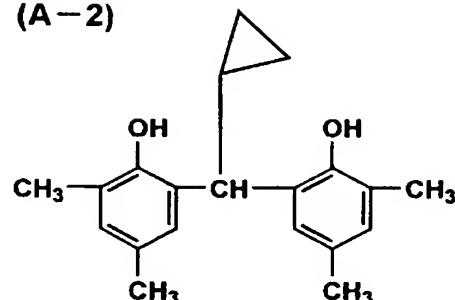
【0164】

【化10】

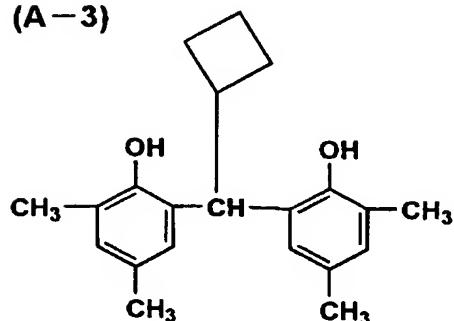
(A-1)



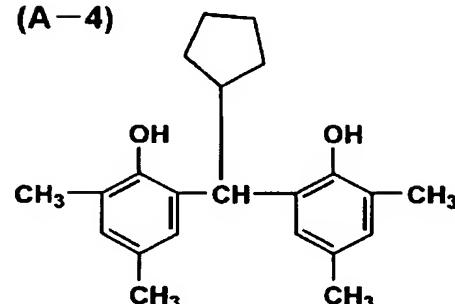
(A-2)



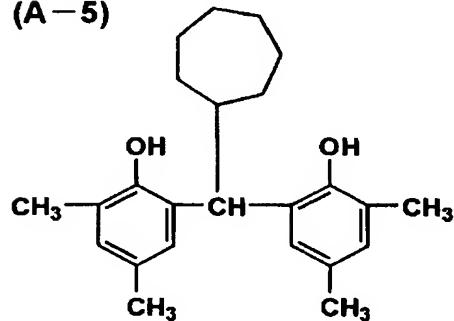
(A-3)



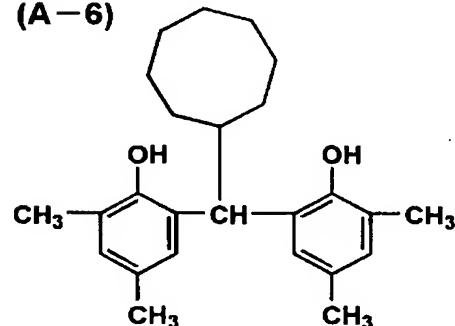
(A-4)



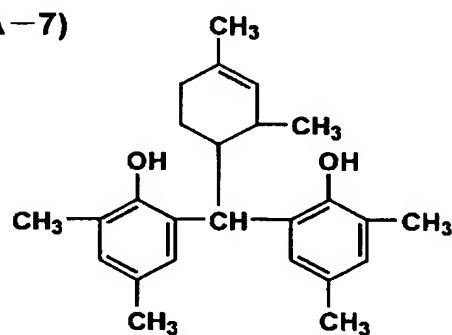
(A-5)



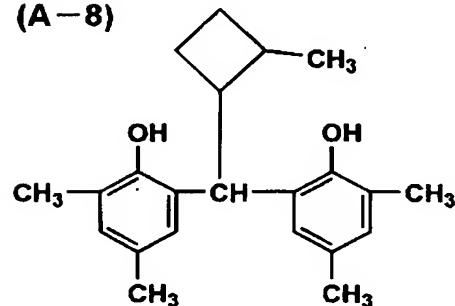
(A-6)



(A-7)



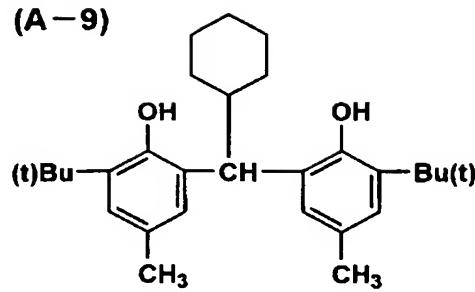
(A-8)



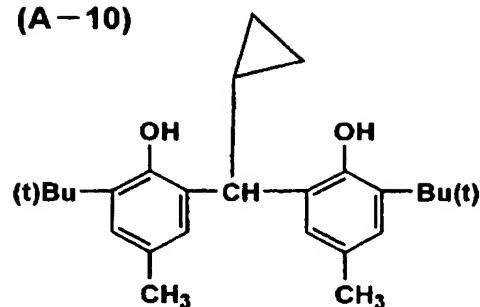
【0165】

【化11】

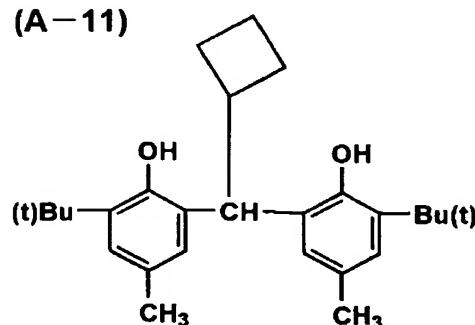
(A-9)



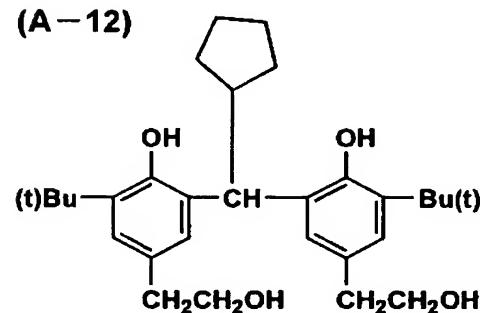
(A-10)



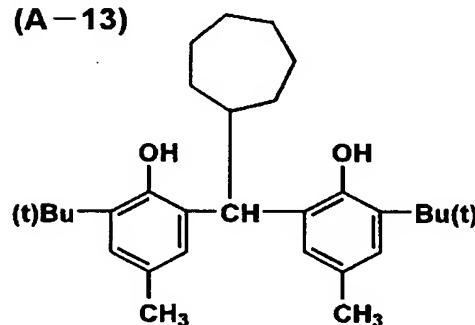
(A-11)



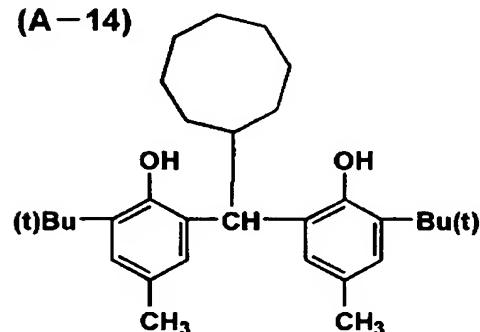
(A-12)



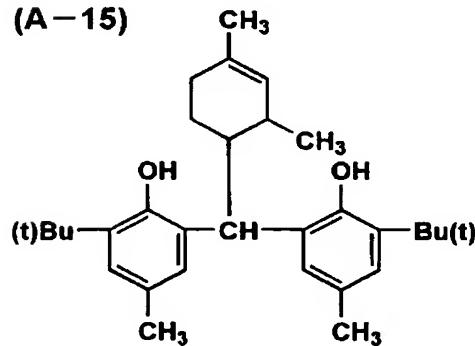
(A-13)



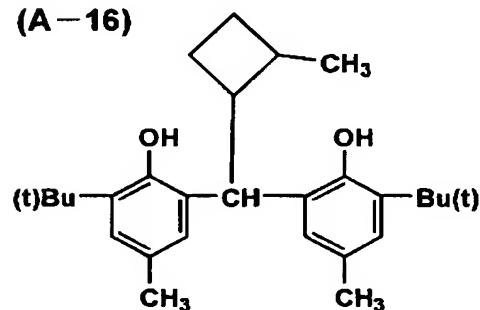
(A-14)



(A-15)



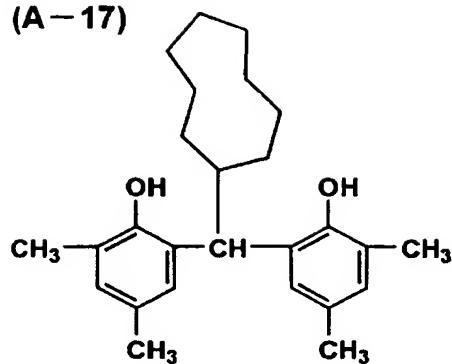
(A-16)



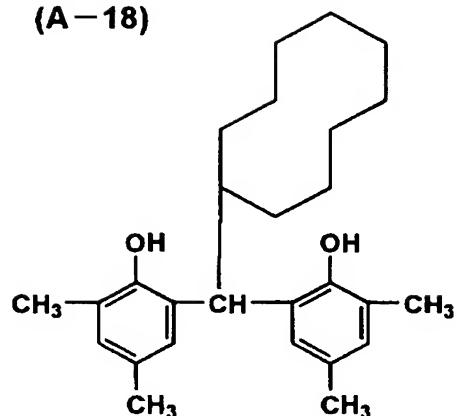
[0166]

【化12】

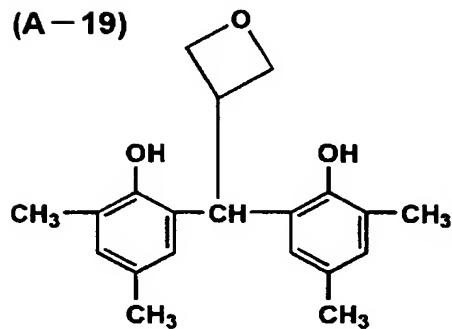
(A-17)



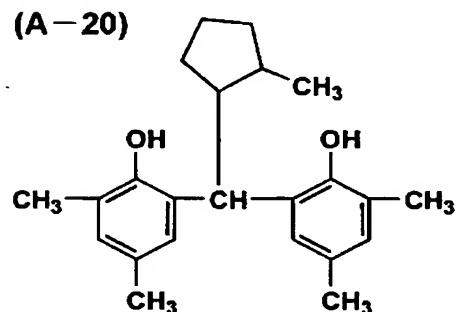
(A-18)



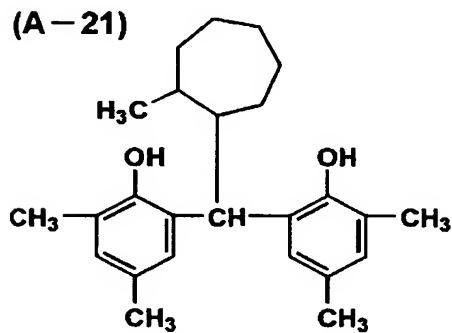
(A-19)



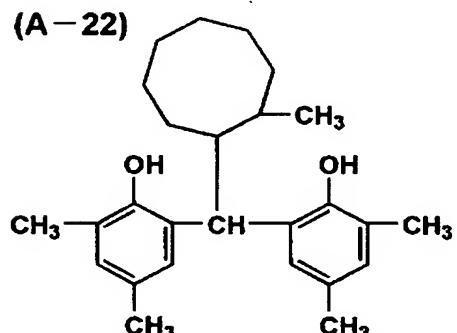
(A-20)



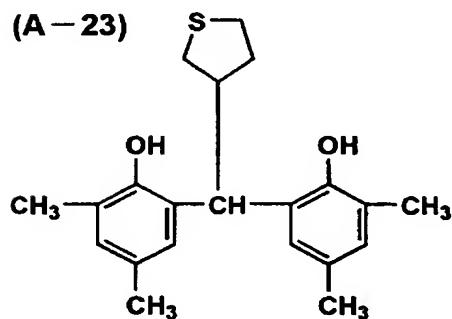
(A-21)



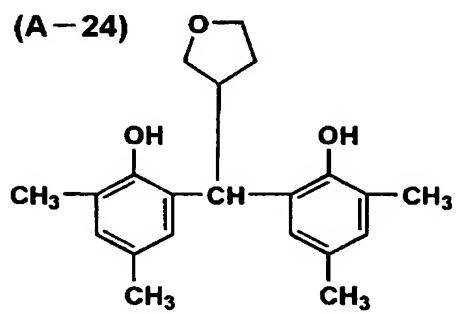
(A-22)



(A-23)

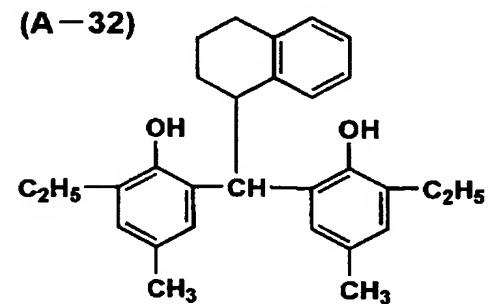
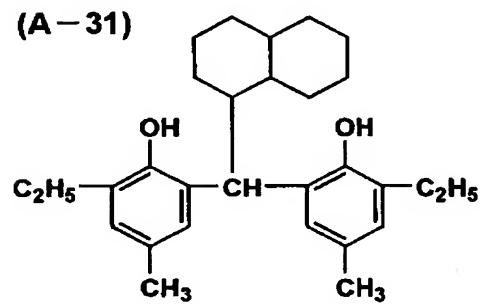
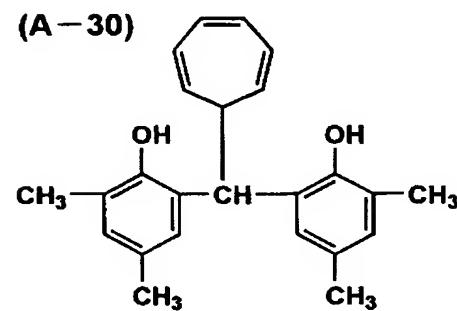
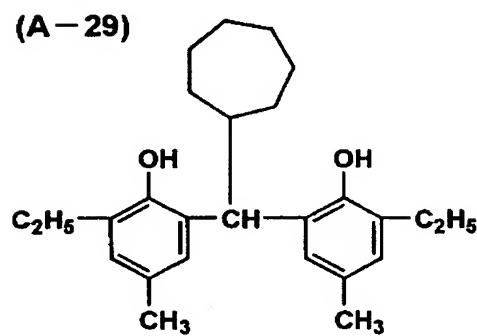
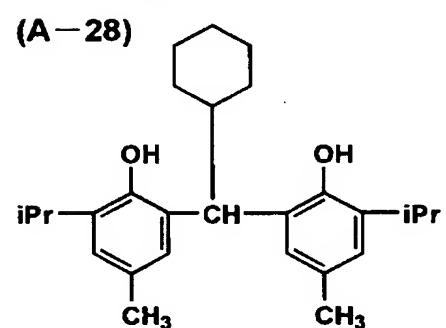
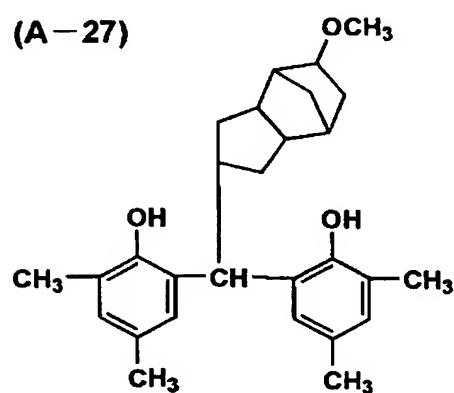
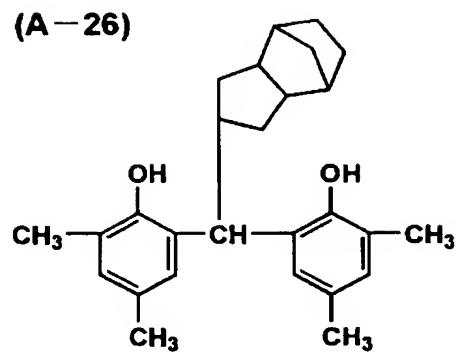
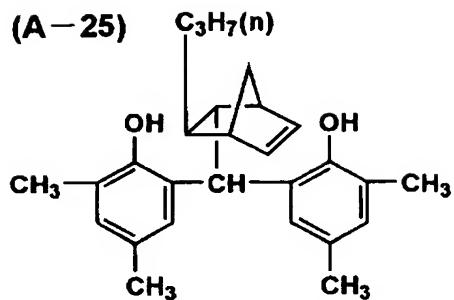


(A-24)



【0167】

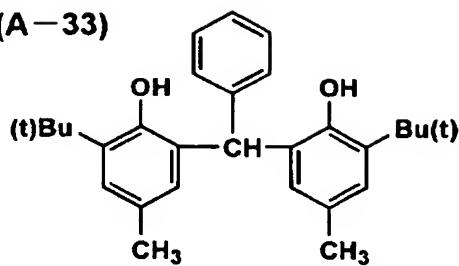
【化13】



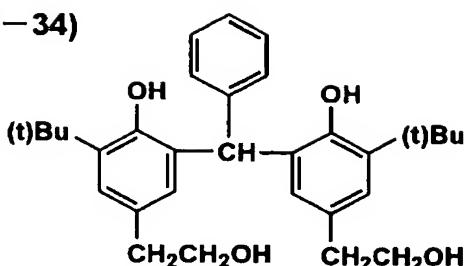
【0168】

【化14】

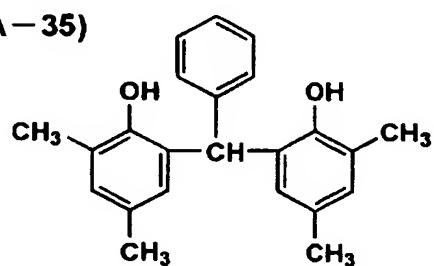
(A-33)



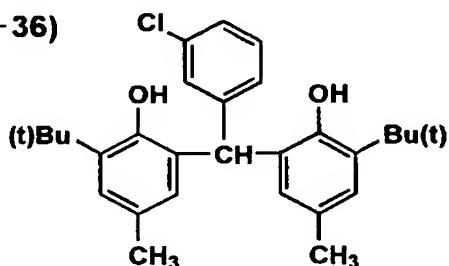
(A-34)



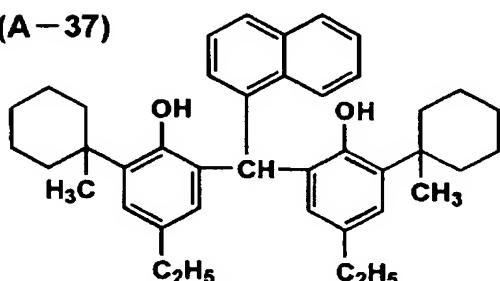
(A-35)



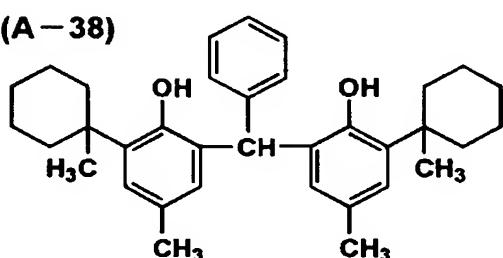
(A-36)



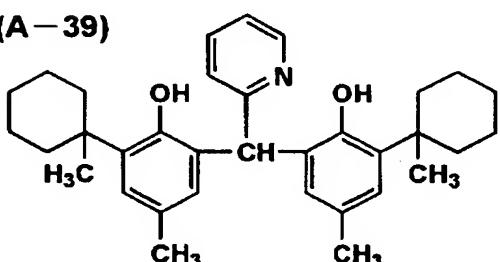
(A-37)



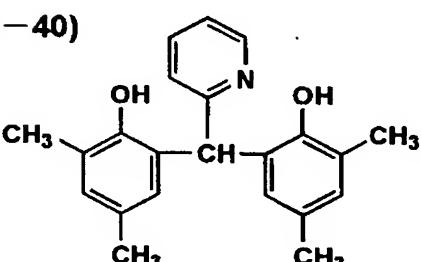
(A-38)



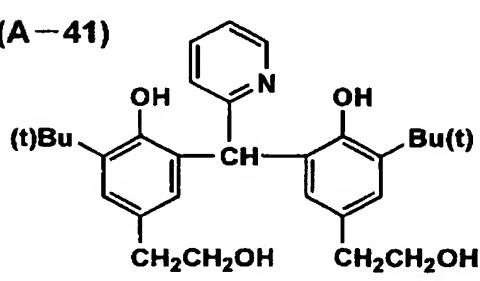
(A-39)



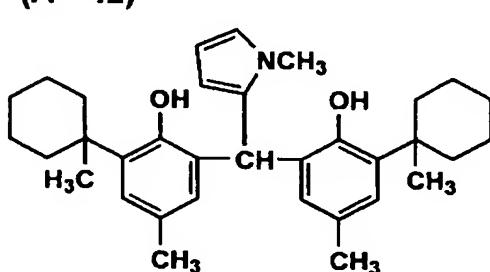
(A-40)



(A-41)



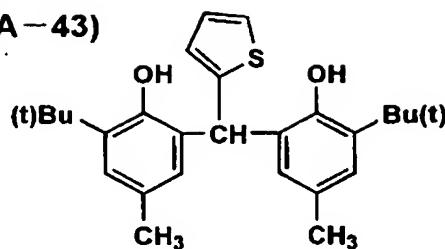
(A-42)



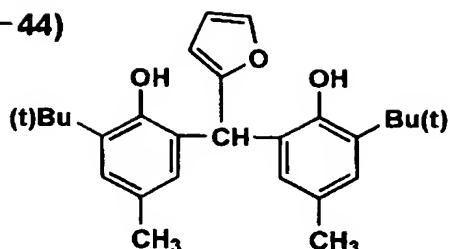
【0169】

【化15】

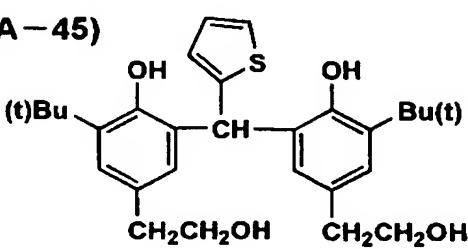
(A-43)



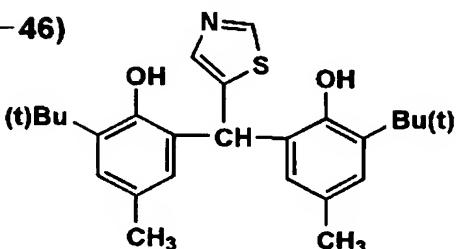
(A-44)



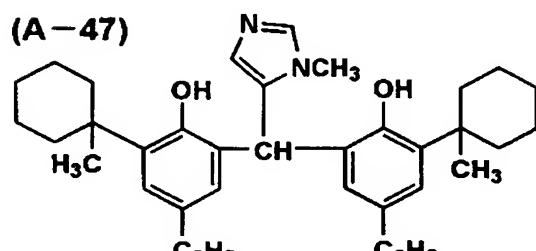
(A-45)



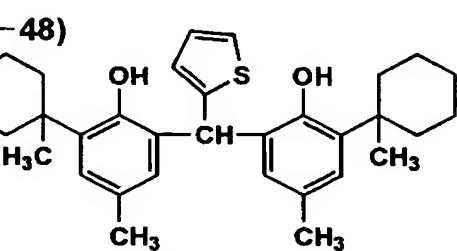
(A-46)



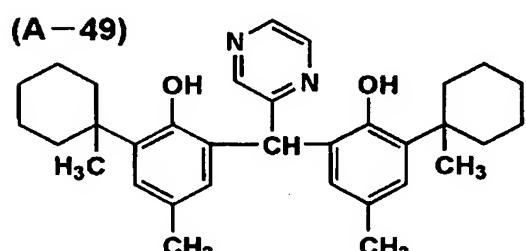
(A-47)



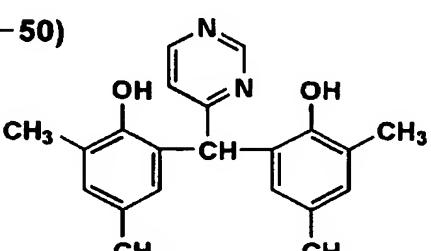
(A-48)



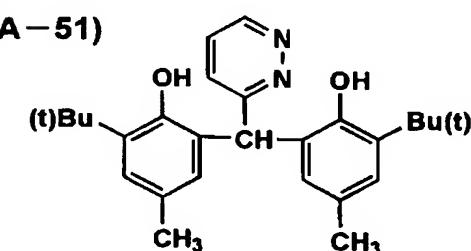
(A-49)



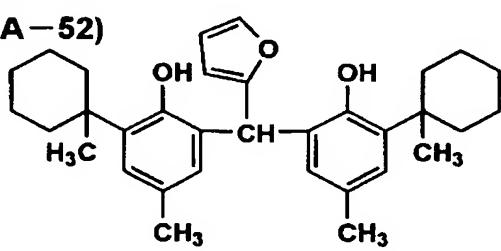
(A-50)



(A-51)



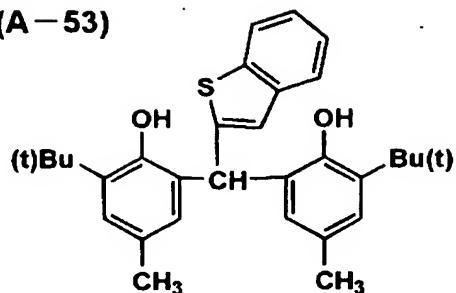
(A-52)



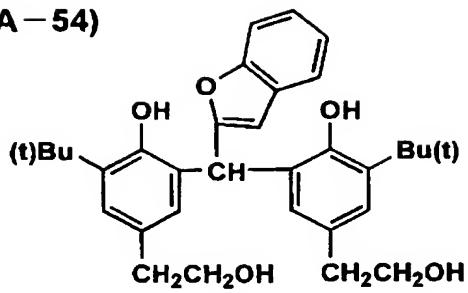
【0170】

【化16】

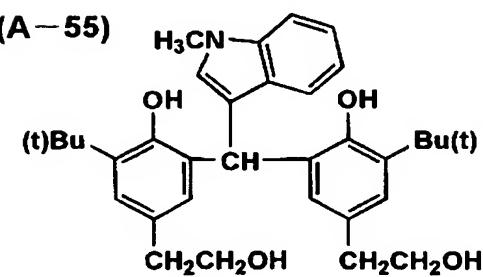
(A-53)



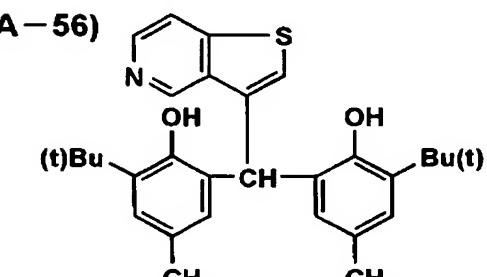
(A-54)



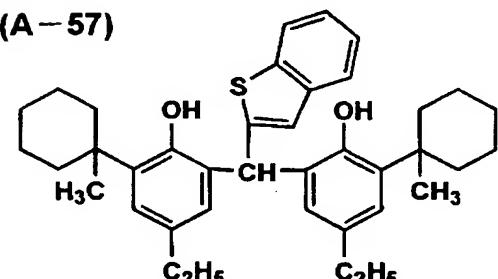
(A-55)



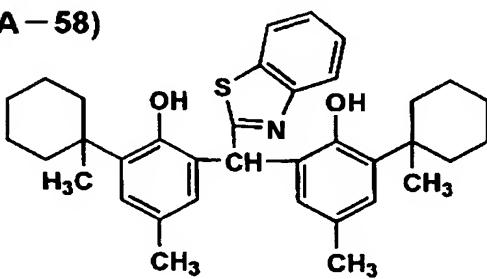
(A-56)



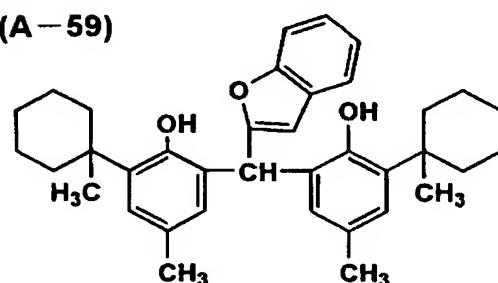
(A-57)



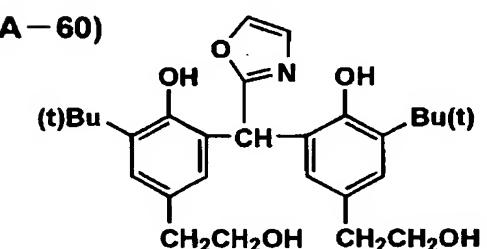
(A-58)



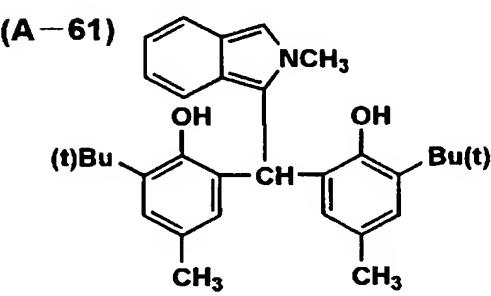
(A-59)



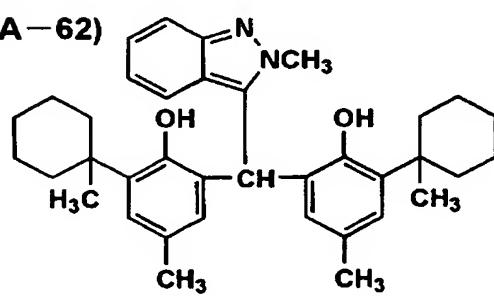
(A-60)



(A-61)



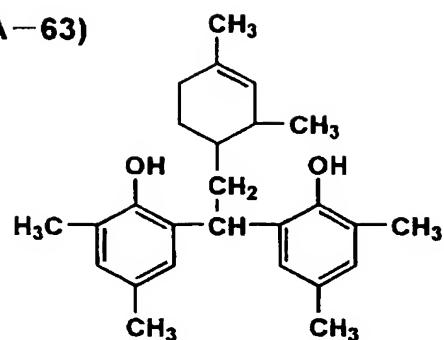
(A-62)



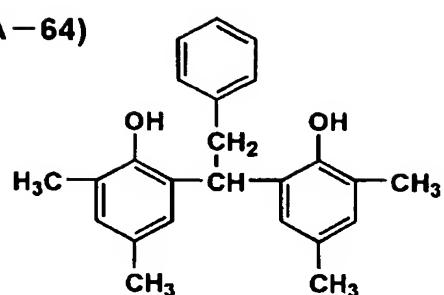
【0171】

【化17】

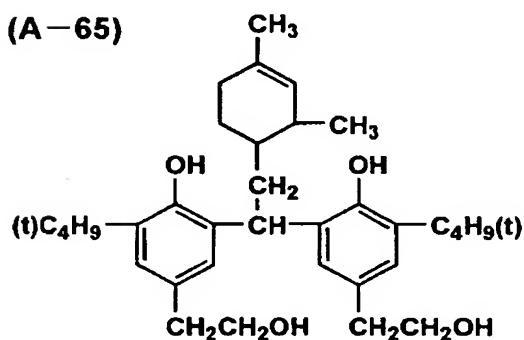
(A-63)



(A-64)



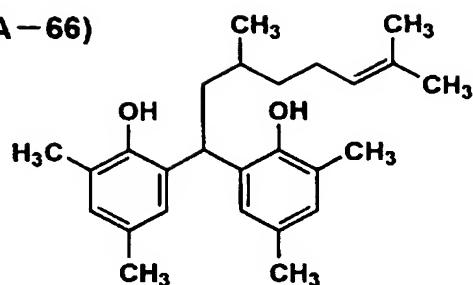
(A-65)



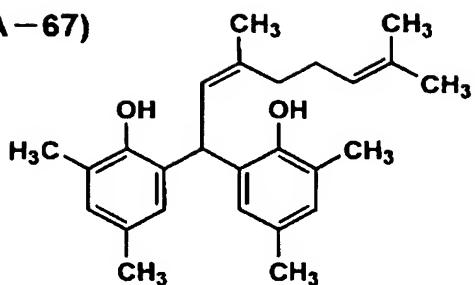
【0172】

【化18】

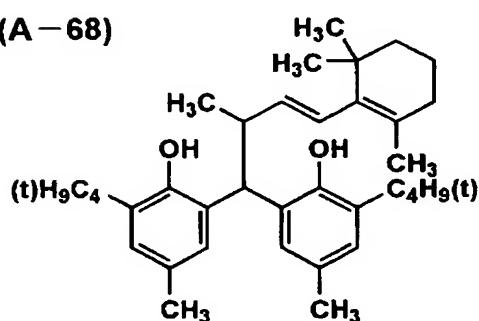
(A-66)



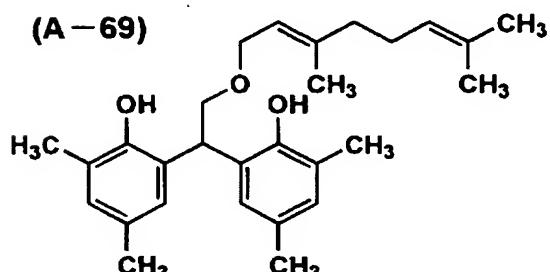
(A-67)



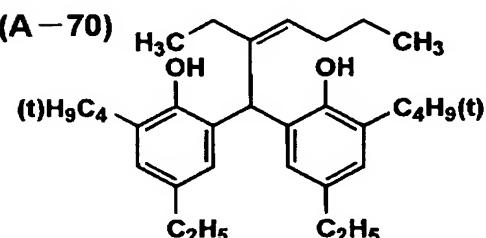
(A-68)



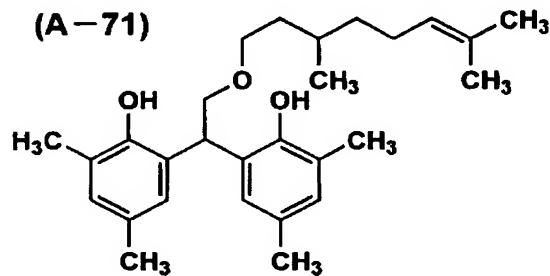
(A-69)



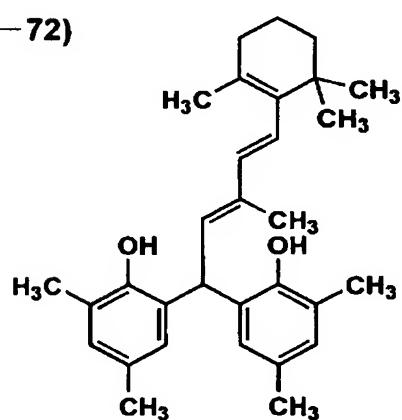
(A-70)



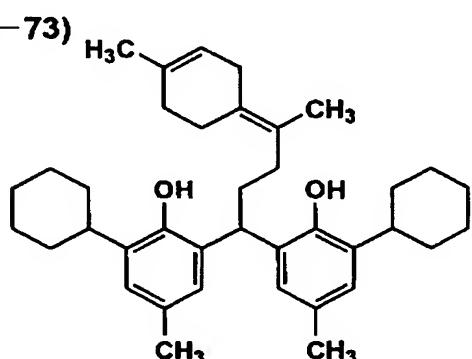
(A-71)



(A-72)



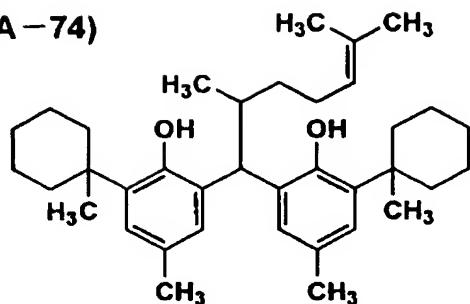
(A-73)



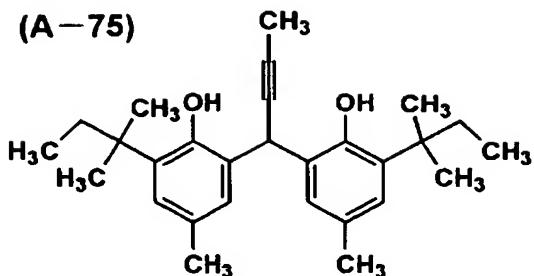
【0173】

【化19】

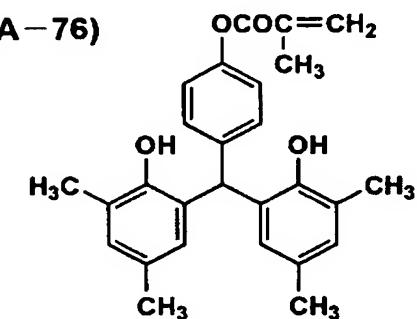
(A-74)



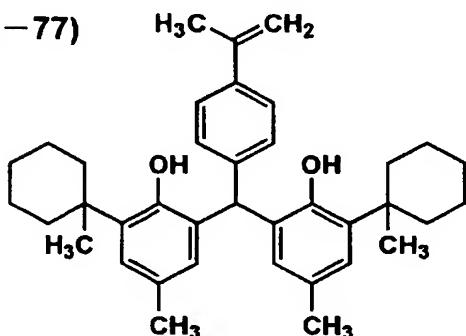
(A-75)



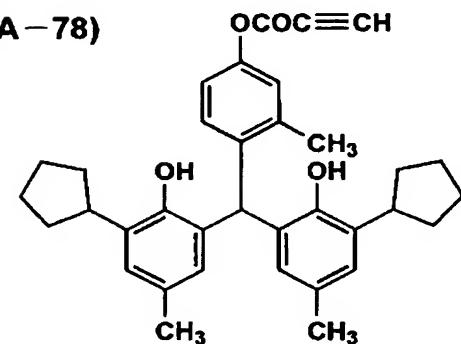
(A-76)



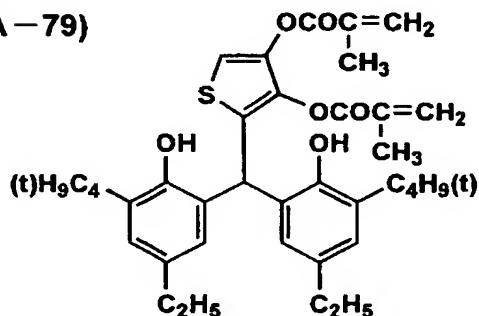
(A-77)



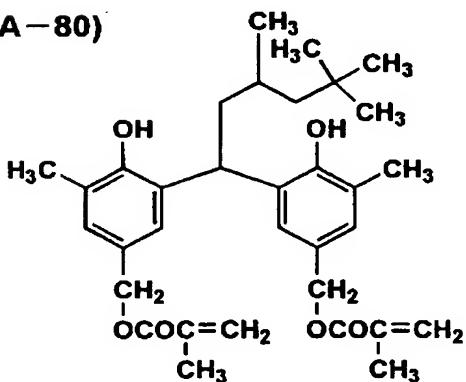
(A-78)



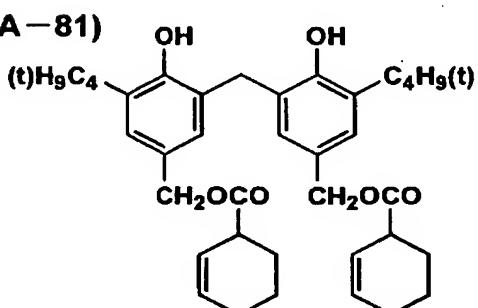
(A-79)



(A-80)



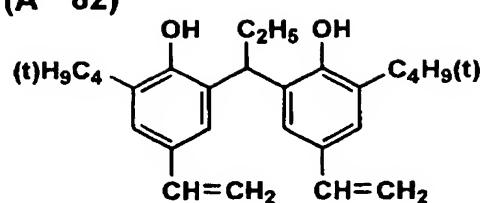
(A-81)



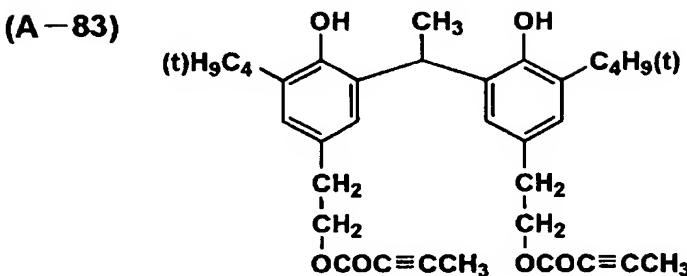
【0174】

【化20】

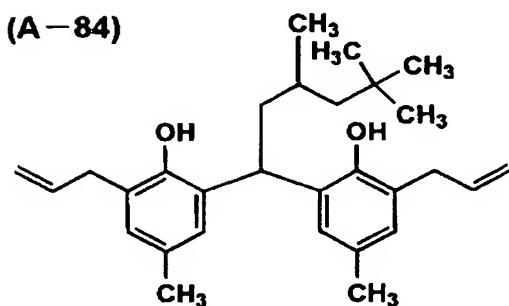
(A-82)



(A-83)

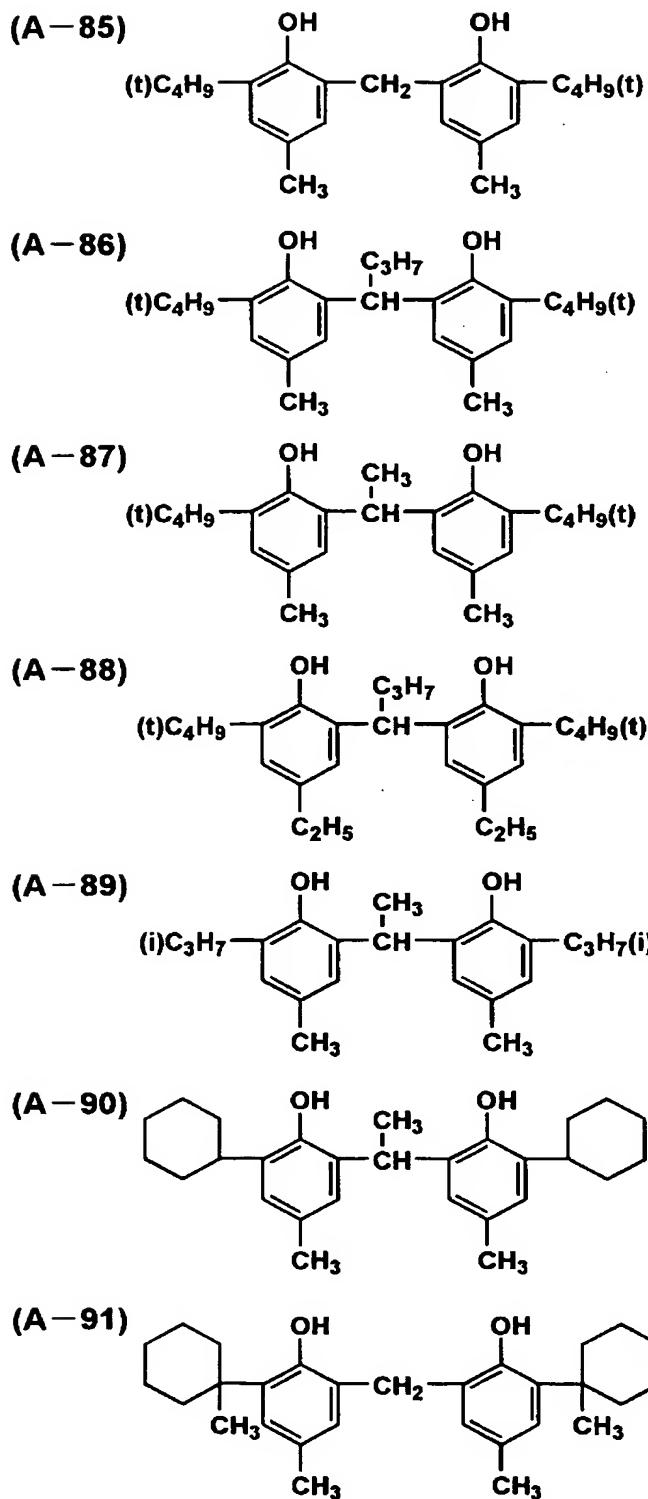


(A-84)



【0175】

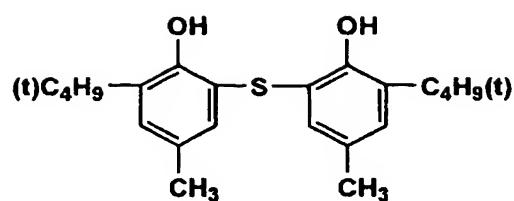
【化21】



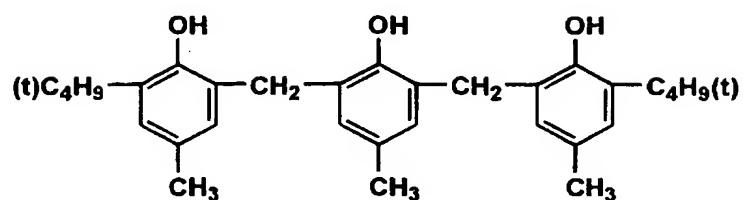
【0176】

【化22】

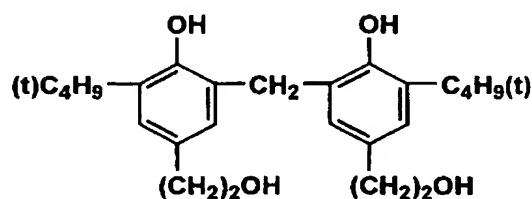
(A-92)



(A-93)



(A-94)

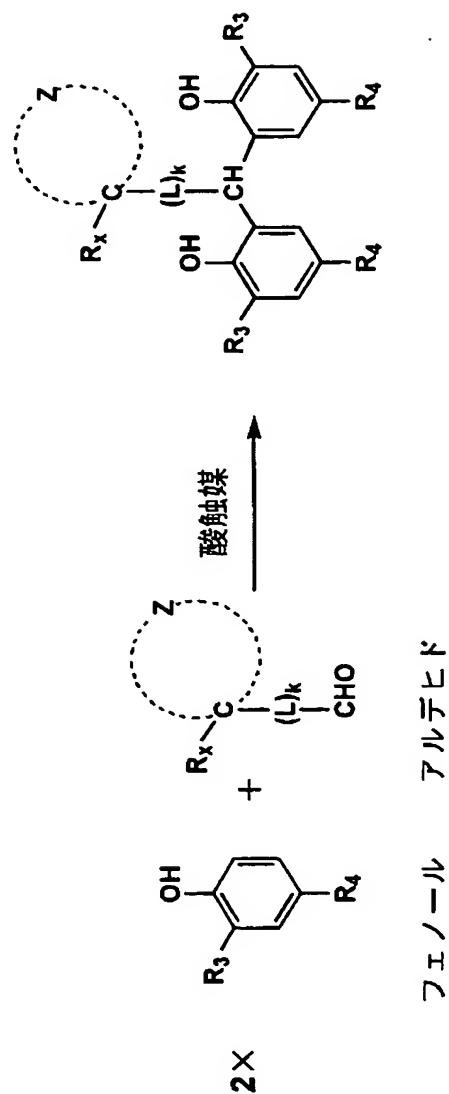


【0177】

本発明の一般式 (A-1)、(A-2) 及び (A-3) で表される化合物は従来公知の方法により容易に合成することができる。好ましい合成スキームを一般式 (A-1) に相当する場合を例にとり以下に図示する。

【0178】

【化23】



〔0 1 7 9〕

即ち、好ましくは2当量のフェノール及び1当量のアルデヒドを無溶媒で、もしくは適当な有機溶媒で溶解または懸濁させ、触媒量の酸を加えて、好ましくは-20~120℃の温度下で0.5~60時間反応させることにより好収率で目的とする一般式(A-1)に相当する化合物を得ることができる。一般式(A-2)または(A-3)で表される化合物についても同様である。

【0180】

有機溶媒として好ましくは、炭化水素系有機溶媒であり、具体的にはベンゼン

、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム等が挙げられる。好ましくはトルエンである。更に収率の点からは無溶媒で反応させることが最も好ましい。酸触媒としてあらゆる無機酸、有機酸を使用することができるが、濃塩酸、p-トルエンスルホン酸、及びリン酸が好ましく用いられる。触媒量としては対応するアルデヒドに対して0.001~1.5当量使用することが好ましい。反応温度として好ましくは室温付近(15~25℃)が好ましく、反応時間としては3~20時間が好ましい。

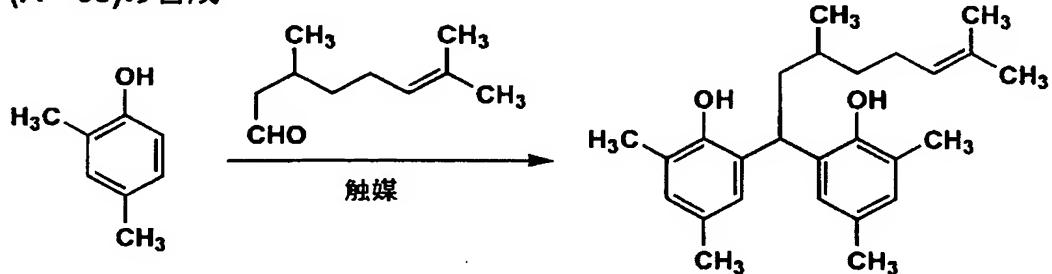
【0181】

本発明の一般式(A-4)及び(A-5)で表される化合物は、以下の方法により合成することができる。

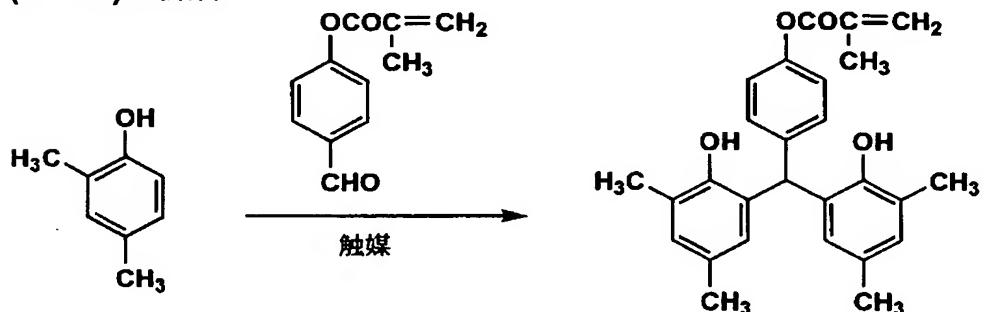
【0182】

【化24】

(A-66)の合成



(A-76)の合成



【0183】

上記スキームに従い、フェノール誘導体とアルデヒド誘導体を水、メタノール、エタノール、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、トルエン、

N, N-ジメチルホルムアミド等の溶媒中で、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸等の触媒を用いて、一般式 (A-4) または (A-5) で表される化合物を合成することができる。

【0184】

銀塩光熱写真ドライイメージング材料が含有する還元剤は、有機銀塩を還元して銀画像を形成するものである。本発明の還元剤と併用することができる還元剤としては、例えば、米国特許3,770,448号、同3,773,512号、同3,593,863号、RD17029及び29963、特開平11-119372号、特開2002-62616号等に記載されている。

【0185】

前記一般式 (A-1) ~ (A-5) で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は、好ましくは銀1モル当たり 1×10^{-2} ~10モル、特に好ましくは 1×10^{-2} ~1.5モルである。

【0186】

(バインダー)

以下、本発明で用いることのできるバインダーについて説明する。

【0187】

本発明の感光材料は、支持体の少なくとも一方の面に感光性ハロゲン化銀を含有する感光層を有し、更に少なくとも1層の非感光層を有するものであり、感光層と少なくとも1層の非感光層は、塗布設層後、同時乾燥されることによって形成される。この場合、本発明の感光層の主バインダーとしてポリマーラテックスが用いられる。本発明に用いられるポリマーラテックスを感光性層の主バインダーに適用すると、加熱現像時に銀キャリアーを生成する調色剤の拡散速度が遅くなり、銀イオンが還元される触媒となるハロゲン化銀粒子上の潜像を中心として、そこで消費される銀の供給元である非感光性脂肪族カルボン酸銀塩の範囲を球に換算して求めると、この半径が小さくなる場合が多い。即ち、勢力範囲が狭くなるので、現像銀の大きさが小さくなりカバーリングパワーが高まるものと考えられる。

【0188】

このようなポリマーラテックスのポリマーは、好ましくは25℃60%RHにおける平衡含水率が2質量%以下である。

【0189】

本発明にいう感光層と同時乾燥される非感光層とは、本発明の感光材料を構成している層のうち感光層以外の層で、水系溶媒の塗布液を用いて形成される層である。

【0190】

従って、本発明では、上記の感光層、非感光層を含む2層以上の層において、水系溶媒を塗布溶媒とする塗布が可能になり、有機溶剤による塗布に比べ、環境面、コスト面で有利となる。また、2層以上の層が同時に乾燥により形成されるので、塗布面状及び生産性に優れたものとなる。

【0191】

また、ポリマーラテックスを用いるので、高湿雰囲気下でのカブリの発生が抑制される。

【0192】

従来の水系溶媒用のバインダーとしては、ゼラチン、ポリビニルアルコールが一般的であるが、このようなポリマーの上記条件下の平衡含水率は2質量%超であり、高湿雰囲気下でのカブリの上昇がみられる。

【0193】

そして、上記の非感光層にバインダーとしてゼラチンを用いること、とりわけ表面保護層にバインダーとしてゼラチンを用いることによって、感光材料表面の塗布面状が良好となる効果が大きく、実用上好ましいものとなる。

【0194】

また、塗布面状に関しては、例えば感光層を塗布、乾燥して形成した後、表面保護層のような支持体の感光層側の非感光層を塗布、乾燥して形成する、いわゆる逐次乾燥方式に比べても、同時乾燥方式による方が有利である。

【0195】

このように、本発明は、環境面、コスト面で有利であって、同時乾燥方式による効率の良い製法を採用することができ、しかも高湿雰囲気下でのカブリを低減

することができ、且つ塗布面状を良化できるという特徴を有するものである。

【0196】

本発明でいうポリマーラテックスとは水不溶な疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、或いはポリマー分子中に部分的に親水的な構造をもち分子鎖自身が分子状分散したものなどいざれでもよい。

【0197】

尚、本発明のポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稻垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聰一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などに記載されている。ポリマーラテックスの分散粒子の平均粒径は1～5000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はない。

【0198】

本発明のポリマーラテックスに用いられるポリマー種としては、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ゴム系樹脂（例えばSBR樹脂やNBR樹脂）、酢酸ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂などがある。

【0199】

ポリマーとしては单一のモノマーが重合したホモポリマーでもよいし、2種以上のポリマーが重合したコポリマーでもよい。ポリマーとしては直鎖状のものでも枝分かれしたものでもよい。更にポリマー同士が架橋されているものでもよい。コポリマーの場合はランダム、交互、ブロック等のいざれであってもよい。

【0200】

ポリマーの分子量としては数平均分子量 M_n が1000～1000000、好ましくは3000～500000のものが望ましい。数平均分子量が1000未満のものは一般に塗布後の皮膜強度が小さく、感光層のヒビ割れなどの不都合が

生ずる場合がある。

【0201】

本発明のポリマーの25°C 60%RHにおける平衡含水率は好ましくは2質量%以下であることが必要であるが、より好ましくは0.01質量%以上、1.5質量%以下、更に好ましくは0.03質量%以上、1質量%以下が望ましい。

【0202】

本発明でいう「25°C 60%RHにおける平衡含水率」とは、25°C 60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの質量W₁と25°Cで絶乾状態にあるポリマーの質量W₀を用いて以下のように表すことができる。

【0203】

25°C 60%RHにおける平衡含水率 = $\{ (W_1 - W_0) / W_0 \} \times 100$ (質量%)

実際の平衡含水率の測定法については、例えば「高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）」などを参考にすることができる。

【0204】

本発明の感光層の主バインダー用のポリマーラテックスの具体例としては、以下のようなものがある。

【0205】

P-1 : - (MMA) 60 - (EA) 35 - (MAA) 5 - のラテックス (M_n = 5万)

P-2 : - (MMA) 50 - (2EHA) 30 - (St) 17 - (MAA) 3 - のラテックス (M_n = 5万)

P-3 : - (St) 70 - (Bu) 25 - (MAA) 5 - のラテックス (M_n = 3万)

P-4 : - (St) 65 - (Bu) 27 - (DVB) 5 - (AA) 3 - のラテックス (M_n = 12万)

P-5 : - (VC) 50 - (MMA) 45 - (AA) 5 - のラテックス (M_n = 2万)

P-6 : - (VDC) 70 - (MMA) 20 - (EA) 7 - (MAA) 3 - のラテッ

クス (M_n = 9万)

上記において、略号は以下に示すモノマーから誘導される構成単位を表し、数值は質量%である。

【0206】

MMA：メチルメタクリレート、EA：エチルアクリレート、MAA：メタクリル酸、2EHA：2-エチルヘキシルアクリレート、St：スチレン、Bu：ブタジエン、DVB：ジビニルベンゼン、AA：アクリル酸、VC：塩化ビニル、VDC：塩化ビニリデン

またこのようなポリマーは市販もされていて以下のようないわゆるポリマーラテックスとして利用できる。

【0207】

例えばアクリル樹脂としては、セビアンA-4635、46583、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol LX811、814、820、821、857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、679、675、525、801、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WDSIZE WHS(イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂としては、HYDRAN AP10、20、30、40、101H、HYDRAN HW301、310、350(以上大日本インキ化学(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としては、L502、L513、L123c、L106c、L111、L114(以上旭化成工業(株)製)など、塩化ビニル樹脂としては、G351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 3307B、7132C、DS206(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、Lx433(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリオレフィン樹脂としては、ケミパールS-120、S-300、SA-100、A-100、V-100、V-200、V-300(以上三井石油化学(株)製)などがある。

【0208】

本発明のバインダーはこれらのポリマーをポリマーラテックスとして単独で用いてもよいし、2種類以上ブレンドして用いてもよい。

【0209】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位とのモル比は50:50~95:5、更には60:40~90:10であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は50~99質量%、更には60~97質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0210】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記P-3、P-4、市販品であるLACSTAR3307B、7132C、DS206、Nipol Lx416、Lx433等が挙げられる。

【0211】

本発明でいう本発明のポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0212】

尚、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0213】

本発明の感光層には上記のポリマーラテックスを主バインダーとして用いる。ここでいう主バインダーとは「感光層の全バインダーの50質量%以上を上記のポリマーラテックスに由来するポリマーが占めている状態」をいう。更に好ましくは70質量%以上であり、本発明のポリマーラテックスのみを用いることも好ましい。2種類以上を用いるときは合計量である。

【0214】

従って本発明の感光層にはポリマーラテックスに由来するポリマーを、全バインダーの50質量%以下、更には30質量%以下、特には30質量%未満、より好ましくは20質量%以下含有させてもよい。これらのポリマーの好ましい例としては、ゼラチン、ポリビニルアルコールなどがある。

【0215】

本発明の感光層において、上記の割合で本発明のポリマーラテックスを用いることによって、ポリマー混合物の25℃60%RHにおける平衡含水率は、好ましくは2質量%以下となる。

【0216】

本発明の感光層のバインダーの量は、バインダーと感光性ハロゲン化銀の割合では、質量比で10：1～200：1が好ましく、20：1～100：1がより好ましい。

【0217】

本発明において感光層は塗布液を用いて形成されたものであるが、塗布液用の溶媒は水を30質量%以上含む水溶媒であり、水のほか前記したような水混和性の有機溶媒を含有していてもよく、好ましい水溶媒の例としては、水(100)、水／メタノール系、例えば水(90)／メタノール(10)、水(70)／メタノール(30)、水(60)／メタノール(40)、水(50)／メタノール(50)、水／メタノール／イソプロピルアルコール系、例えば水(80)／メタノール(10)／イソプロピルアルコール(10)、水／ジメチルホルムアミド系、例えば水(95)／ジメチルホルムアミド(5)、水／酢酸エチル系、例えば水(96)／酢酸エチル(4)、水／メタノール／ブチルセロソルブ系、例えば水(80)／メタノール(10)／ブチルセロソルブ(10)などが挙げられる(但し、数値は質量%を示す)。中でも、水を70質量%以上含む溶媒であることが好ましい。

【0218】

(画像色調とその評価方法)

次ぎに当該イメージング材料を熱現像処理して得られる画像の色調について説明する。

【0219】

従来のレントゲン写真フィルムのような医療診断用の出力画像の色調に関しては、冷調の画像調子の方が、判読者にとって、より的確な記録画像の診断観察結果が得やすいと言われている。ここで冷調な画像調子とは、純黒調もしくは黒画像が青味を帯びた青黒調であり、温調な画像調子とは、黒画像が褐色味を帯びた温黒調であると言われているが、より厳密な定量的な議論ができるように、以下においては、国際照明委員会（CIE）の推奨する表現法に基づき説明する。

【0220】

色調に関しての用語「より冷調」及び「より温調」は、最低濃度 D_{min} 及び光学濃度 $D = 1.0$ における色相角 h_{ab} により表現できる。即ち、色相角 h_{ab} は国際照明委員会（CIE）が1976年に推奨した知覚的にはほぼ均等な歩度をもつ色空間である $L^* a^* b^*$ 色空間の色座標 a^* 、 b^* を用いて次の式によって求める。

【0221】

$$h_{ab} = \tan^{-1} (b^* / a^*)$$

上記色相角に基づく表現法により検討した結果、本発明に係る銀塩光熱写真イメージング材料の現像後の色調は、色相角 h_{ab} の範囲が $180^\circ < h_{ab} < 270^\circ$ であることが好ましい、更に好ましくは $200^\circ < h_{ab} < 270^\circ$ 、最も好ましくは $220^\circ < h_{ab} < 260^\circ$ であることが分かった。このことは、特開2002-6463号に開示されている。

【0222】

尚、従来、光学濃度 1.0 付近での CIE 1976 ($L^* u^* v^*$) 色空間または ($L^* a^* b^*$) 色空間における u^* 、 v^* または a^* 、 b^* を特定の数値に調整することにより見た目の色調が好ましい診断画像が得られることが知られており、例えば、特開2000-29164号明細書に記載されている。

【0223】

しかしながら、本発明に係る銀塩光熱写真イメージング材料について、更に鋭意検討の結果、CIE 1976 ($L^* u^* v^*$) 色空間または ($L^* a^* b^*$) 色空間において横軸を u^* または a^* 、縦軸を v^* または b^* としたグラフ上に、様々な

写真濃度での u^* 、 v^* または a^* 、 b^* をプロットし線形回帰直線を作成した際に、その線形回帰直線を特定の範囲に調整することにより従来の湿式の銀塩感光材料同等以上の診断性をもつことを見いだした。以下において、好ましい条件範囲について述べる。

【0224】

① 光熱写真イメージング材料を熱現像処理後に得られた銀画像の光学濃度 0.5、1.0、1.5 及び最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^* u^* v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の決定係数（重決定） R^2 が 0.998 以上 1.000 以下であることが好ましい。

【0225】

更に、当該線形回帰直線の縦軸との交点の v^* 値が -5 以上、5 以下であること、且つ傾き (v^* / u^*) が 0.7 以上、2.5 以下であることが好ましい。

【0226】

② また、当該イメージング材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 及び最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^* a^* b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線の決定係数（重決定） R^2 が 0.998 以上 1.000 以下であることが好ましい。

【0227】

更に、当該線形回帰直線の縦軸との交点の b^* 値が -5 以上、5 以下であること、且つ傾き (b^* / a^*) が 0.7 以上、2.5 以下であることが好ましい。

【0228】

尚、次ぎに、上述の線形回帰直線の作成法、則ち、CIE 1976 色空間における u^* 、 v^* 及び a^* 、 b^* の測定法の一例を説明する。

【0229】

熱現像装置を用いて未露光部、及び光学濃度 0.5、1.0、1.5 を含む 4 段のウエッジ試料を作製する。このようにして作製したそれぞれのウエッジ濃度部を分光色彩計（例：CM-3600d；ミノルタ株式会社製）で測定し u^* 、

v^* または a^* 、 b^* を算出する。その際の測定条件は光源としてF7光源、視野角を10°として透過測定モードで測定を行う。横軸を u^* または a^* 、縦軸を v^* または b^* としたグラフ上に測定した u^* 、 v^* または a^* 、 b^* をプロットし線形回帰直線を求め決定係数（重決定） R^2 、切片及び傾きを求める。

【0230】

次ぎに、上記のような特徴をもつ線形回帰直線を得るための具体的な方法について説明する。

【0231】

本発明においては、下記の調色剤、現像剤、ハロゲン化銀粒子及び脂肪族カルボン酸銀等の現像反応過程において直接的及び間接的に関与する化合物等の添加量の調整により現像銀形状を最適化し好ましい色調にすることができる。例えば、現像銀形状をデンドライト状にすると青味を帯びる方向になり、フィラメント状にすると黄色味を帯びる方向になる。即ち、このような現像銀形状の性向を考慮して調整できる。

【0232】

また、現像時に酸化還元反応を経るか、カップリング反応を経ることにより発色染料を生成する化合物を含有させることにより、好ましい色調にすることができる。これらの最も好ましい例が、本発明のシアン発色性ロイコ染料や、黄色発色性ロイコ染料及び本発明に好ましく用いられる構造の還元剤を併用することである。

【0233】

（他の構成要件）

次いで、上記説明した項目を除く銀塩光熱写真ドライイメージング材料の各構成要素とそれを用いる画像記録方法及び画像形成方法について説明する。

【0234】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀には、化学増感を施すことができる。例えば、特開2001-249426号及び特開2001-249428号に記載されている方法等により、硫黄、セレン、テルル等のカルコゲンを放出する化合物や金イオンなどの貴金属イオンを放出する貴金属化合物の利用により、化学増感中

心（化学増感核）を形成付与できる。特に、カルコゲン原子を含有する有機増感剤により化学増感されているのが好ましい。

【0235】

これらのカルコゲン原子を含有する有機増感剤は、ハロゲン化銀へ吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位を有する化合物であることが好ましい。

【0236】

これらの有機増感剤としては、特開昭60-150046号、特開平4-109240号、同11-218874号、米国特許第6,423,481号等に開示されている種々の構造を有する有機増感剤を用いることができるが、それらのうち、カルコゲン原子が炭素原子またはリン原子と二重結合で結ばれている構造を有する化合物の少なくとも1種であることが好ましい。

【0237】

有機増感剤としてのカルコゲン化合物の使用量は、使用するカルコゲン化合物の種類、ハロゲン化銀粒子、化学増感を施す際の反応環境などにより変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルを用いる。

【0238】

また、上記の増感方法の他に、還元増感法等も用いることができ、還元増感法で用いることのできる具体的な化合物として、例えば、アスコルビン酸、2酸化チオ尿素、塩化第1スズ、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感を施すこと下ができる。

【0239】

本発明において、化学増感を施されるハロゲン化銀粒子は、有機銀塩の存在下で形成されたのでも、有機銀塩の存在しない条件下で形成されたものでも、また、両者が混合されたものでもよい。

【0240】

本発明においては、感光性ハロゲン化銀粒子の表面に化学増感が施されており、且つ熱現像過程経過後に該化学増感効果が実質的に消失することが好ましい。

ここで、化学増感効果が実質的に消失するとは、前記の化学増感技術によって得た感光材料の感度が、熱現像過程経過後に化学増感を施していない場合の感度の1. 1倍以下に減少することをいう。

【0241】

本発明における感光性ハロゲン化銀には、分光増感色素を吸着させ分光増感を施すことが好ましい。分光増感色素としては、例えば、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。例えば、特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4,639,414号、同第4,740,455号、同第4,741,966号、同第4,751,175号、同第4,835,096号に記載された増感色素が使用できる。

【0242】

本発明に使用される有用な増感色素は、例えば、リサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと記す。）No. 17643IV-A項（1978年12月p. 23）、RD No. 18431X項（1978年8月p. 437）に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に、各種レーザ・イメージヤーやスキャナの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を用いるのが好ましく、例えば、特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0243】

これらの赤外増感色素の添加時期は、ハロゲン化銀調製後の任意の時期でよく、例えば、溶剤に添加して、或いは微粒子状に分散した、いわゆる固体分散状態でハロゲン化銀粒子或いはハロゲン化銀粒子／脂肪族カルボン酸銀塩粒子を含有する感光性乳剤に添加できる。また、前記のハロゲン化銀粒子に対し吸着性を有するヘテロ原子含有化合物と同様に、化学増感に先立ってハロゲン化銀粒子に添加し吸着させた後、化学増感を施すこともでき、これにより化学増感中心核の分

散化を防ぐことができ高感度、低カブリを達成できる。

【0244】

本発明において、上記の分光増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組み合わせを用いてもよく、増感色素の組み合わせは、特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。即ち、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いられる感光性ハロゲン化銀、脂肪族カルボン酸銀塩を含有する乳剤は、増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感効果を発現する物質を乳剤中に含ませ、これによりハロゲン化銀粒子が強色増感されていてもよい。

【0245】

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組み合わせ及び強色増感を示す物質は、RD17643（1978年12月発行）第23頁IVのJ項、或いは特公平9-25500号、特公昭43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号、特開平5-341432号等に記載されているが、強色増感剤としては、下記で表される複素芳香族メルカプト化合物がまたはメルカプト誘導体化合物が好ましい。

【0246】

Ar-SM

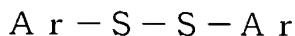
式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、硫黄、酸素、セレニウム、またはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンズチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンズセレナゾール、ベンズテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン、またはキナゾリンである。しかしながら、他の複素芳香環も含まれる。

【0247】

尚、脂肪族カルボン酸銀塩またはハロゲン化銀粒子乳剤の分散物中に含有させたときに実質的に上記のメルカプト化合物を生成するメルカプト誘導体化合物も

含まれる。特に下記で表されるメルカプト誘導体化合物が、好ましい例として挙げられる。

【0248】



式中のA_rは、上記で表されたメルカプト化合物の場合と同義である。

【0249】

上記の複素芳香環は、例えば、ハロゲン原子（例えば、塩素、臭素、ヨウ素）、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは、1～4個の炭素原子を有するもの）及びアルコキシ基（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは、1～4個の炭素原子を有するもの）からなる群から選ばれる置換基を有し得る。

【0250】

上記の強色増感剤の他に、特願2000-70296号に開示されている一般式〔1〕で表される化合物とヘテロ原子を含有する大環状化合物を強色増感剤として使用できる。

【0251】

本発明に係る強色増感剤は、有機銀塩及びハロゲン化銀粒子を含む感光性層中に銀1モル当たり0.001～1.0モルで用いるのが好ましい。特に好ましくは、銀1モル当たり0.01～0.5モルの量が好ましい。

【0252】

本発明においては、感光性ハロゲン化銀粒子の表面に分光増感色素を吸着せしめ分光増感が施されており、且つ熱現像過程経過後に該分光増感効果が実質的に消失することが好ましい。ここで、分光増感効果が実質的に消失するとは、増感色素、強色増感剤等によって得た当該イメージング材料の感度が熱現像過程経過後に分光増感を施していない場合の感度の1.1倍以下に減少することをいう。

【0253】

本発明では、感光性層または非感光性層が、省銀化剤を含有することができる。

【0254】

本発明において使用される省銀化剤とは、一定の銀画像濃度を得るために必要な銀量を低減化し得る化合物をいう。この低減化する機能の作用機構は種々考えられるが、現像銀の被覆力を向上させる機能を有する化合物が好ましい。ここで、現像銀の被覆力とは、銀の単位量当たりの光学濃度をいう。この省銀化剤は感光性層または非感光性層、更にはそのいずれにも存在せしめることができる。

【0255】

上記省銀化剤の添加量は、脂肪族カルボン酸銀塩1モルに対し $1 \times 10^{-5} \sim 1$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。

【0256】

本発明では、省銀化剤の一種として、シラン化合物も好ましく使用することができる。本発明において、省銀化剤として用いるシラン化合物としては、特願2001-192698号明細書に記載されているような一級または二級アミノ基を2個以上有するアルコキシシラン化合物或いはその塩であることが好ましい。ここで、一級または二級アミノ基を2個以上有するとは、一級アミノ基のみを2個以上、二級アミノ基のみを2個以上、更には一級アミノ基と二級アミノ基をそれぞれ1個以上含むことを指し、アルコキシシラン化合物の塩とは、アミノ基とオニウム塩を形成し得る無機酸或いは有機酸とアルコキシシラン化合物との付加物をいう。

【0257】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に好適なバインダーは、透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、澱粉、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレン-無水マレイン酸）、コポリ（スチレン-アクリロニトリル）、コポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニ

リデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。親水性でも非親水性でもよい。

【0258】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の感光性層に好ましいバインダーはポリビニルアセタール類であり、特に好ましいバインダーはポリビニルブチラールである。詳しくは後述する。また、上塗り層や下塗り層、特に保護層やバックコート層等の非感光性層に対しては、より軟化温度の高いポリマーであるセルロースエステル類、特にトリアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが好ましい。尚、必要に応じて、上記のバインダーは2種以上を組み合わせて用いる。

【0259】

このようなバインダーは、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で用いられる。効果的な範囲は当業者が容易に決定し得る。例えば、感光性層において少なくとも脂肪族カルボン酸銀塩を保持する場合の指標としては、バインダーと脂肪族カルボン酸銀塩との割合は15:1~1:2、特に8:1~1:1の範囲が好ましい。即ち、感光性層のバインダー量が1.5~6g/m²であることが好ましい。更に好ましくは1.7~5g/m²である。1.5g/m²未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0260】

本発明で用いるバインダーとしては、100℃以上の温度で現像処理した後の熱転移点温度が、46℃以上、200℃以下であることが好ましい、より好ましくは、70℃以上、105℃以下である。本発明でいう熱転移点温度とは、VICTAT軟化点または環球法で示した値であり、示差走査熱量計（DSC）、例えばEXSTAR 6000（セイコー電子工業社製）、DSC220C（セイコー電子工業社製）、DSC-7（パーキンエルマー社製）等を用いて、熱現像済みの感光性層を単離して測定した際の吸熱ピークをさす。一般的に高分子化合物はガラス転移点T_gを有しているが、銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、感光性層に用いているバインダー樹脂のT_g値よりも低いところに、大

きな吸熱ピークが出現する。この熱転移点温度に着目し銳意検討を行った結果、この熱転移点温度を46℃以上、200℃以下にすることにより、形成された塗膜の堅牢性が増すのみならず、感度、最大濃度、画像保存性など写真性能が大幅に向上する。

【0261】

ガラス転移温度(T_g)は、ブランドラップラによる“重合体ハンドブック”III-139頁からIII-179頁(1966年、ワイリー アンド サン社版)に記載の方法で求めたものであり、バインダーが共重合体樹脂である場合の T_g は下記の式で求められる。

【0262】

$$T_g \text{ (共重合体) } (\text{°C}) = v_1 T_{g1} + v_2 T_{g2} + \dots + v_n T_{gn}$$

式中、 v_1, v_2, \dots, v_n は共重合体中の単量体の質量分率を表し、 $T_{g1}, T_{g2}, \dots, T_{gn}$ は、共重合体中の各単量体から得られる单一重合体の T_g (°C)を表す。上式に従って計算された T_g の精度は、±5℃である。

【0263】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、支持体上に脂肪族カルボン酸銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤等を含有する感光性層に含有するバインダーとしては、従来公知の高分子化合物を用いることができる。 T_g が70～105℃、数平均分子量が1,000～1,000,000、好ましくは10,000～500,000、重合度が約50～1,000程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル等のエチレン性不飽和モノマーを構成単位として含む重合体または共重合体よりなる化合物、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0264】

また、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキ

シーコーリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。これらの樹脂については、朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。これらの高分子化合物に、特に制限はなく、誘導される重合体のガラス転移温度（ T_g ）が70～105℃の範囲にあれば、単独重合体でも共重合体でもよい。

【0265】

このようなエチレン性不飽和モノマーを構成単位として含む重合体または共重合体としては、アクリル酸アルキルエステル類、アクリル酸アリールエステル類、メタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸アリールエステル類、シアノアクリル酸アルキルエステル類、シアノアクリル酸アリールエステル類などを挙げることができ、それらのアルキル基、アリール基は置換されていてもされていなくてもよく、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、クロロベンジル、オクチル、ステアリル、スルホプロピル、N-エチルフェニルアミノエチル、2-(3-フェニルプロピルオキシ)エチル、ジメチルアミノフェノキシエチル、フルフリル、テトラヒドロフルフリル、フェニル、クレジル、ナフチル、2-ヒドロキシエチル、4-ヒドロキシブチル、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メトキシエチル、3-メトキシブチル、2-アセトキシエチル、2-アセトアセトキシエチル、2-エトキシエチル、2-isoo-プロポキシエチル、2-ブトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル、2-ジフェニルホスホリルエチル、 ω -メトキシポリエチレングリコール（付加モル数n=6）、アリル、ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩などを挙げができる。

【0266】

その他、下記のモノマー等が使用できる。ビニルエステル類：その具体例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなど；N-置換アクリルアミド類、N-置換メタクリルアミド類及びアクリルアミ

ド、メタクリルアミド：N-置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、ベンジル、ヒドロキシメチル、メトキシエチル、ジメチルアミノエチル、フェニル、ジメチル、ジエチル、 β -シアノエチル、N-(2-アセトアセトキシエチル)、ジアセトンなど；オレフィン類：例えば、ジシクロペントジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソプレン、クロロブレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等；スチレン類：例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、t-ブチルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなど；ビニルエーテル類：例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなど；N-置換マレイミド類：N-置換基として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、ベンジル、n-ドデシル、フェニル、2-メチルフェニル、2,6-ジエチルフェニル、2-クロルフェニルなどを有するものなど；その他として、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、メチレンマロンニトリル、塩化ビニリデンなどを挙げることができる。

【0267】

これらのうち、特に好ましい例としては、メタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸アリールエステル類、スチレン類等が挙げられる。このような高分子化合物の中でも、アセタール基をもつ高分子化合物を用いることが好ましい。アセタール基をもつ高分子化合物では、生成する脂肪族カルボン酸との相溶性に優れるため膜の柔軟化を防ぐ効果が大きく好ましい。

【0268】

また、本発明の効果を損わない範囲で、25℃、相対湿度60%における平衡含水率は2質量%以下であるポリマーをバインダーとして用いることもできる。より好ましくは0.01質量%～1.5質量%、更に好ましくは0.02質量%～1質量%である。含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

【0269】

本発明においては、上記バインダーに対し架橋剤を用いることが好ましく、これにより膜付きが向上し、現像ムラが低減でき、且つ保存時のカブリ抑制や、現像後のプリントアウト銀の生成を抑制する効果も得られる。

【0270】

本発明で用いられる架橋剤としては、従来ハロゲン化銀写真感光材料用として使用されている種々の架橋剤、例えば、特開昭50-96216号に記載されているアルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、ビニルスルホン系、スルホン酸エステル系、アクリロイル系、カルボジイミド系、シラン化合物系架橋剤を用い得るが、好ましいのは以下に示すイソシアネート系化合物、シラン化合物、エポキシ化合物または酸無水物である。

【0271】

本発明において使用される上記架橋剤の量は、銀1モルに対して0.001～2モル、好ましくは0.005から0.5モルの範囲である。

【0272】

架橋剤として用いることができるエポキシ化合物としては、エポキシ基を1個以上有するものであればよく、エポキシ基の数、分子量、その他に制限はない。エポキシ基はエーテル結合やイミノ結合を介してグリシジル基として分子内に含有されることが好ましい。またエポキシ化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマー等のいずれであってもよく、分子内に存在するエポキシ基の数は通常1～10個程度、好ましくは2～4個である。エポキシ化合物がポリマーである場合は、ホモポリマー、コポリマーのいずれであってもよく、その数平均分子量Mnの特に好ましい範囲は2,000～20,000程度である。

【0273】

酸無水物は下記の構造式で示される酸無水物基を少なくとも1個有する化合物である。

【0274】



酸無水物はこのような酸無水基を1個以上有するものであればよく、酸無水基の数、分子量、その他に制限はない。

【0275】

これらの酸無水物は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/m²の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/m²の範囲である。また、クロムミょうばんも適用できることがある。

【0276】

本発明において、上記酸無水物は、感光性層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光性層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層または2層以上に添加することができる。また、前記エポキシ化合物と同じ層に添加してもよい。

【0277】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料では、銀の色調を調整する調色剤を通常（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有していることが好ましい。

【0278】

好適な調色剤の例は、RD17029号、米国特許第4,123,282号、同第3,994,732号、同第3,846,136号及び同第4,021,249号に開示されている。特に好ましい調色剤としては、フタラジノンまたはフタラジンとフタル酸類、フタル酸無水物類の組み合わせである。

【0279】

本発明においては、銀塩光熱写真ドライイメージング材料の表面層に（感光性層側、また支持体をはさみ感光性層の反対側に非感光性層を設けた場合にも）、

現像前の取り扱いや熱現像後の画像の傷つき防止のためマット剤を含有することが好ましく、バインダーに対し、質量比で0.1～30%含有することが好ましい。マット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイス特許第330, 158号等に記載のシリカ、仏国特許第1, 296, 995号等に記載のガラス粉、英國特許第1, 173, 181号等に記載のアルカリ土類金属またはカドミウム、亜鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2, 322, 037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625, 451号や英國特許第981, 198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイス特許第330, 158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第3, 079, 257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3, 022, 169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マット剤を用いることができる。

【0280】

マット剤は平均粒径が0.5～10μmであることが好ましく、更に好ましくは1.0～8.0μmである。また、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に、好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下となるマット剤である。

【0281】

ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

$$(粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) \times 100$$

本発明において、マット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類のマット剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0282】

本発明においては帯電性を改良するために、金属酸化物または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引き層、バックキング層、感光性層と下引きの

間の層などに含まれる。本発明においては米国特許第5, 244, 773号カラム14～20に記載された導電性化合物が好ましく用いられる。

【0283】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いる支持体の素材としては、各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属（例えば、アルミニウム）等が挙げられるが、情報記録材料としての取り扱い上は可撓性のあるシートまたはロールに加工できるものが好適である。従って本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料における支持体としては、プラスチックフィルム（例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、セルローストリアセテートフィルムまたはポリカーボネートフィルム等）が好ましく、本発明においては2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。支持体の厚みとしては50～300μm程度、好ましくは70～180μmである。

【0284】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成してもよいが、感光性層の上に少なくとも一層の非感光性層を形成するのが好ましい。例えば、感光性層の上には保護層が、感光性層を保護する目的で、また支持体の反対の面には感光材料間の、或いは感光材料ロールにおいてくつきを防止するために、バックコート層が設けられるのが好ましい。これらの保護層やバックコート層に用いるバインダーとしては熱現像層よりもガラス転移点が高く、擦り傷や、変形の生じにくいポリマー、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが、前記のバインダーの中から選ばれる。尚、階調調整等のために、本発明では、感光性層が2層以上からなることが好ましい、例えば、感光性層を支持体の一方の側に2層以上設けても、或いは支持体の両側に1層以上設置してもよい。

【0285】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、感光性層を透過す

る光の量または波長分布を制御するために感光性層と同じ側または反対の側にフィルター層を形成するか、感光性層に染料または顔料を含有させることが好ましい。用いられる染料としては、感光材料の感色性に応じて種々の波長領域の光を吸収する公知の化合物が使用できる。例えば、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を赤外光による画像記録材料とする場合には、特開2001-83655号に開示されているようなチオピリリウム核を有するスクアリリウム染料及びピリリウム核を有するスクアリリウム染料、またスクアリリウム染料に類似したチオピリリウムクロコニウム染料、またはピリリウムクロコニウム染料を使用することが好ましい。

【0286】

尚、スクアリリウム核を有する化合物とは、分子構造中に1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4-オンを有する化合物であり、クロコニウム核を有する化合物とは分子構造中に1-シクロヘンテン-2-ヒドロキシ-4-, 5-ジオンを有する化合物である。ここで、ヒドロキシル基は解離していてもよい。以下本明細書ではこれらの色素を便宜的に一括してスクアリリウム染料という。尚、染料としては、特開平8-201959号の化合物も好ましい。

【0287】

可視光域に吸収を有する染料を用いてイラジエーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基性プレカーサーとを添加してアンチイラジエーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号公報等に記載されている方法を採用することができる。

【0288】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、上述した各構成層の素材を溶媒に溶解または分散させた塗布液を作り、それら塗布液を複数同時に重層塗布した後、加熱処理を行って形成されることが好ましい。ここで「複数同時に重層塗布」とは、各構成層（例えば、感光性層、保護層）の塗布液を作製し、これを支持体へ塗布する際に各層個別に塗布、乾燥の繰り返しをするのではなく、同時に重層塗布を行い乾燥する工程も同時に実行する状態で各構成層を形成し得ること

を意味する。即ち、下層中の全溶剤の残存量が70質量%以下となる前に、上層を設けることである。

【0289】

各構成層を複数同時に重層塗布する方法には、特に制限はなく、例えば、バーコーター法、カーテンコート法、浸漬法、エアーナイフ法、ホッパー塗布法、エクストリュージョン塗布法などの公知の方法を用いることができる。これらのうちより好ましくはエクストリュージョン塗布法と呼ばれる前計量タイプの塗布方式である。該エクストリュージョン塗布法はスライド塗布方式のようにスライド面での揮発がないため、精密塗布、有機溶剤塗布に適している。この塗布方法は感光性層を有する側について述べたが、バックコート層を設ける際、下引きとともに塗布する場合についても同様である。

【0290】

本発明では、銀塗布量が、0.5 g/m²以上、1.5 g/m²以下であること好ましい、更には1.0 g/m²以上、1.5 g/m²以下が好ましい。

【0291】

また、上記塗布銀量において、ハロゲン化銀に由来するものは全銀量に対して2～18%を占めることが好ましく、更には3～15%がより好ましい。

【0292】

また、本発明において、0.01 μm以上（球相当換算粒径）のハロゲン化銀粒子の塗布密度は1×10¹⁴個/m²以上、1×10¹⁸個/m²以下が好ましい。更には、1×10¹⁵個/m²以上、1×10¹⁷個/m²以下が好ましい。

【0293】

更に、本発明の脂肪族カルボン酸銀塩の塗布密度は、0.01 μm以上（球相当換算粒径）のハロゲン化銀粒子1個当たり、1×10⁻¹⁷g以上、1×10⁻¹⁵g以下、更には1×10⁻¹⁶g以上、1×10⁻¹⁴g以下が好ましい。

【0294】

上記のような範囲内の条件において塗布した場合には、一定塗布銀量当たりの銀画像の光学的最高濃度、即ち、銀被覆量（カバーリング・パワー）及び銀画像の色調等の観点から好ましい結果が得られる。

【0295】

次いで、本発明の画像記録方法及び画像形成方法について、その詳細を説明する。

【0296】

本発明において、熱現像条件は、使用する機器、装置、或いは方法に依存して変化するが、典型的には、像様に露光した銀塩光熱写真ドライイミージング材料を高温で加熱することを伴う。露光後に得られた潜像は、中程度の高温（例えば、80～200℃）で、十分な時間（一般には、約1秒～約2分間）、銀塩光熱写真ドライイミージング材料を加熱することにより現像することができる。加熱温度が80℃未満では短時間に十分な画像濃度が得られず、また、200℃を超えるとバインダーが溶融し、ローラーへの転写など、画像そのものだけでなく搬送性や、現像機等へも悪影響を及ぼす。加熱することで脂肪族カルボン酸銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。この反応過程は、外部からの水等の処理液の一切の供給なしに進行する。

【0297】

加熱する機器、装置、手段としては、例えば、ホットプレート、アイロン、ホットローラー、炭素または白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱手段で行ってよい。より好ましくは、保護層の設けられた銀塩光熱写真ドライイミージング材料は、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理するのが、均一な加熱を行う上で、また熱効率、作業性の点などから好ましく、該面をヒートローラに接触させながら搬送し加熱処理して現像することが好ましい。

【0298】

本発明においては、銀塩光熱写真ドライイミージング材料が、現像時に溶剤を40～4500ppmの範囲で含有していることが好ましい。100～500ppmであるように調整することがより好ましい。これにより、高感度、低カブリ、最高濃度の高い銀塩光熱写真ドライイミージング材料となる。

【0299】

溶剤としては、特開2001-264930号の段落番号「0030」に記載のものが挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。また、これらの

溶剤は、単独、または数種類組み合わせて用いることができる。

【0300】

尚、熱現像感光材料中の上記溶剤の含有量は塗布工程後の乾燥工程等における温度条件等の条件変化によって調整できる。また、当該溶剤の含有量は、含有させた溶剤を検出するために適した条件下におけるガスクロマトグラフィーで測定できる。

【0301】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の露光は、付与した感色性に対し、適切な光源を用いることが望ましい。例えば、銀塩光熱写真ドライイメージング材料を赤外光に感じ得るものとした場合は、赤外光域ならばいかなる光源にも適用可能であるが、レーザパワーがハイパワーであることや、銀塩光熱写真ドライイメージング材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザ（780 nm、820 nm）がより好ましく用いられる。

【0302】

本発明において、露光はレーザ走査露光により行なうことが好ましいが、その露光方法には種々の方法が採用できる。例えば、第1の好ましい方法として、感光材料の露光面と走査レーザ光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザ走査露光機を用いる方法が挙げられる。

【0303】

ここで、「実質的に垂直になることがない」とは、レーザ走査中に最も垂直に近い角度として、好ましくは55度以上、88度以下、より好ましくは60度以上、86度以下、更に好ましくは65度以上、84度以下、最も好ましくは70度以上、82度以下であることをいう。

【0304】

レーザ光が、感光材料に走査されるときの感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは200 μm以下、より好ましくは100 μm以下である。これは、スポット径が小さい方がレーザ入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。尚、ビームスポット直径の下限は10 μmである。このようなレーザ走査露光を行うことにより干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る

画質劣化を減じることができる。

【0305】

また、第2の方法として、露光を縦マルチである走査レーザ光を発するレーザ走査露光機を用いて行うことが好ましい。縦単一モードの走査レーザ光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。

【0306】

縦マルチ化するには、合波による戻り光を利用する、高周波重畠をかけるなどの方法がよい。尚、縦マルチとは露光波長が单一でないことを意味し、通常露光波長の分布が5 nm以上、好ましくは10 nm以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常60 nm程度である。

【0307】

尚、上述した第1、第2の態様の画像記録方法において、走査露光に用いるレーザとしては、一般によく知られている、ルビーレーザ、YAGレーザ、ガラスレーザ等の固体レーザ；HeNeレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、CO₂レーザ、COレーザ、HeCdレーザ、N₂レーザ、エキシマーレーザ等の気体レーザ；InGaPレーザ、AlGaAsレーザ、GaAsPレーザ、InGaAsレーザ、InAsPレーザ、CdSnP₂レーザ、GaSbレーザ等の半導体レーザ；化学レーザ、色素レーザ等を用途に併せて適時選択して使用できるが、これらの中でもメンテナンスや光源の大きさの問題から、波長が600～1200 nmの半導体レーザを用いるのが好ましい。尚、レーザ・イメージヤやレーザ・イメージセッタで使用されるレーザにおいて、銀塩光熱写真ドライイメージング材料に走査されるときの露光面でのビームスポット径は、一般に短軸径として5～75 μm、長軸径として5～100 μmの範囲であり、レーザ光走査速度は、銀塩光熱写真ドライイメージング材料固有のレーザ発振波長における感度とレーザパワーによって、感光材料毎に最適な値に設定することができる。

【0308】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0309】

実施例1

《支持体の作製》

濃度0.170に青色着色したポリエチレンテレフタレートフィルムベース（厚み175μm）の片方の面に、0.5kV·A·min/m²のコロナ放電処理を施した後、その上に下記の下引き塗布液Aを用いて下引き層aを、乾燥膜厚が0.2μmになるように塗設した。更に、もう一方の面に同様に0.5kV·A·min/m²のコロナ放電処理を施した後、その上に下記の下引き塗布液Bを用い、下引き層bを、乾燥膜厚が0.1μmとなるように塗設した。その後、複数のロール群からなるフィルム搬送装置を有する熱処理式オーブンの中で、130℃にて15分熱処理を行って支持体を作製した。

【0310】

(下引き塗布液Aの調製)

n-ブチルアクリレート30質量%、t-ブチルアクリレート20質量%、スチレン25質量%及び2-ヒドロキシエチルアクリレート25質量%の共重合体ラテックス液（固体分30%）270g、界面活性剤（UL-1）0.6g及びメチルセルロース0.5gを混合した。更に、シリカ粒子（サイロイド350、富士シリシア社製）1.3gを水100gに添加し、超音波分散機（ALEX Corporation社製、Ultrasonic Generator、周波数25kHz、600W）にて30分間分散処理した分散液を加え、最後に水で1000mlに仕上げて、下引き塗布液Aとした。

【0311】

(下引き塗布液Bの調製)

下記コロイド状酸化スズ分散液37.5g、n-ブチルアクリレート20質量%、t-ブチルアクリレート30質量%、スチレン27質量%及び2-ヒドロキシエチルアクリレート28質量%の共重合体ラテックス液（固体分30%）3.7g、n-ブチルアクリレート40質量%、スチレン20質量%、グリシジルメタクリレート40質量%の共重合体ラテックス液（固体分30%）14.8gと0.1gの界面活性剤（UL-1）とを混合し、水で1000mlに仕上げて下

引き塗布液Bとした。

【0312】

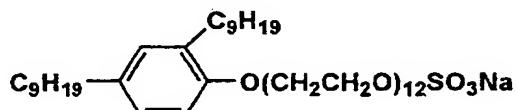
〈コロイド状酸化スズ分散液の調製〉

塩化第2スズ水和物65gを、水／エタノール混合溶液2000mlに溶解して均一溶液を調製した。次いで、これを煮沸し、共沈殿物を得た。生成した沈殿物をデカンテーションにより取り出し、蒸留水にて数回水洗した。沈殿物を洗浄した蒸留水中に硝酸銀を滴下し、塩素イオンの反応がないことを確認後、洗浄した沈殿物に蒸留水を添加し、全量を2000mlとする。更に、30%アンモニア水を40ml添加し、水溶液を加温して、容量が470mlになるまで濃縮してコロイド状酸化スズ分散液を調製した。

【0313】

【化25】

UL-1



【0314】

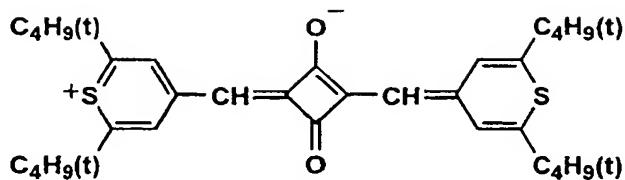
《バック面側塗布》

メチルエチルケトン（以下、MEKと略す）830gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB381-20）84.2g及びポリエステル樹脂（Bostic社、Vitel PE 2200B）4.5gを添加し、溶解した。次いで、溶解した液に、0.30gの赤外染料1を添加し、更にメタノール43.2gに溶解したフッ素系活性剤（旭硝子社製、サーフロンKH40）4.5gとフッ素系活性剤（大日本インク社製、メガファッグF120K）2.3gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、MEKに1質量%の濃度でディゾルバ型ホモジナイザにて分散したシリカ（W.R. Grace社、シロイド64X6000）を75g添加、攪拌しバック面側用の塗布液を調製した。

【0315】

【化26】

赤外染料1



【0316】

このように調製したバック面塗布液を、前記作製した支持体の下引き層a上に、乾燥膜厚が3.5 μmになるように押し出しコーティングにて塗布、乾燥を行った。乾燥温度100℃、露点温度10℃の乾燥風を用いて5分間かけて乾燥した。

【0317】

《感光性ハロゲン化銀乳剤の調製》

〔感光性ハロゲン化銀乳剤1の調製〕

(溶液A 1)

| | |
|-------------------------|--------|
| フェニルカルバモイル化ゼラチン | 88.3 g |
| 化合物A (*1) (10%メタノール水溶液) | 10 ml |
| 臭化カリウム | 0.32 g |
| 水で5429 mlに仕上げた | |

(溶液B 1)

| | |
|------------------|---------|
| 0.67 mol/L硝酸銀水溶液 | 2635 ml |
|------------------|---------|

(溶液C 1)

| | |
|---------------|---------|
| 臭化カリウム | 51.55 g |
| 沃化カリウム | 1.47 g |
| 水で660 mlに仕上げた | |

(溶液D 1)

| | |
|--------|---------|
| 臭化カリウム | 154.9 g |
| 沃化カリウム | 4.41 g |

$K_3O_8C_16 + K_4[Fe(CN)_6]$ (ドーパント 各々 $2 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{A g}$ 相当) 50.0 ml

水で 198.2 ml に仕上げた

(溶液E 1)

$0.4 \text{ mol}/\text{L}$ 臭化カリウム水溶液 下記銀電位制御量
(溶液F 1)

水酸化カリウム 0.71 g

水で 20 ml に仕上げた

(溶液G 1)

5.6% 酢酸水溶液 18.0 ml
(溶液H 1)

無水炭酸ナトリウム 1.72 g

水で 151 ml に仕上げた

(* 1) 化合物A: $HO(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_{17}(CH_2CH_2O)_mH$ ($m+n=5 \sim 7$)

特公昭58-58288号に記載の混合搅拌機を用いて、溶液A 1に、溶液B 1の $1/4$ 量及び溶液C 1の全量を温度 30°C 、pAg 8.09に制御しながら、同時混合法により4分45秒を要して添加し、核形成を行った。1分後、溶液F 1の全量を添加した。この間pAgの調整を、溶液E 1を用いて適宜行った。6分間経過後、 40°C に昇温し、溶液B 1の $3/4$ 量及び溶液D 1の全量を、pAg 8.09に制御しながら、同時混合法により14分15秒かけて添加した。5分間搅拌した後、溶液G 1を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 200.0 ml を残して上澄み液を取り除き、水を 10 L 加え、搅拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 150.0 ml を残し、上澄み液を取り除き、更に水を 10 L 加え、搅拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 150.0 ml を残し、上澄み液を取り除いた後、溶液H 1を加え、 60°C に昇温し、更に120分搅拌した。最後にpHが5.8になるように調整し、銀量1モル当たり 116.1 g になるように水を添加し、乳剤を得た。

【0318】

この乳剤は平均粒子サイズ0.050μm、粒子サイズの変動係数12%、〔100〕面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0319】

《感光性層塗布液の調製》

(粉末脂肪族カルボン酸銀塩Aの調製)

4720mlの純水に、ベヘン酸130.8g、アラキジン酸67.7g、ステアリン酸43.6g及びパルミチン酸2.3gを80℃で溶解した。次に1.5モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し、濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。該脂肪酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま20分間攪拌した後、45.3g(銀0.039モル相当)の上記の感光性ハロゲン化銀乳剤1と純水450mlを添加し、5分間攪拌した。

【0320】

次に、1モル/Lの硝酸銀溶液702.6mlを2分間かけて添加し、10分間攪拌し、脂肪族カルボン酸銀塩分散物を得た。その後、得られた脂肪族カルボン酸銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて脂肪族カルボン酸銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が50μS/cmになるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の脂肪族カルボン酸銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー(セイシン企業社製)を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件により、含水率が0.1%になるまで乾燥して、粉末脂肪族カルボン酸銀塩Aを得た。脂肪族カルボン酸銀塩組成物の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

【0321】

(予備分散液Aの調製)

ポリビニルブチラール樹脂の14.57gを、MEKの1457gに溶解し、VMA-GETZMANN社製ディゾルバDISPERMAT CA-40M型にて攪拌しながら、上記粉末脂肪族カルボン酸銀塩Aの500gを徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液Aを調製した。

【0322】

(感光性乳剤分散液Aの調製)

上記調製した予備分散液Aを、ポンプを用いてミル内滞留時間が1.5分間となるように、0.5mm径のジルコニアビーズ（東レ社製 トレセラム）を内容積の80%充填したメディア型分散機D I S P E R M A T S L-C 1 2 E X型（VMA-G E T Z M A N N社製）に供給し、ミル周速8m/sにて分散を行うことにより感光性乳剤分散液Aを調製した。

【0323】

(安定剤液の調製)

1.0gの安定剤1、0.31gの酢酸カリウムをメタノール4.97gに溶解し安定剤液を調製した。

【0324】

(赤外増感色素液Aの調製)

19.2mgの赤外増感色素1、1.488gの2-クロロ-2-メチル-5-メチルカプトベンズイミダゾールを、31.3mlのMEKに暗所にて溶解し、赤外増感色素液Aを調製した。

【0325】

(添加液Aの調製)

下記チウロニウム塩1の50mgを、メタノール5.0gに溶解して添加液Aを調製した。

【0326】

(添加液Bの調製)

ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムの1.0gをMEK9.0gに溶解して添加液Bを調製した。

【0327】

(添加液aの調製)

下記現像剤1を27.98g、下記黄色発色性ロイコ染料1を0.7g、1.54gの4-メチルフタル酸、0.48gの前記赤外染料1をMEK110gに

溶解し添加液aとした。

【0328】

(添加液bの調製)

1. 56gのカブリ防止剤2、3.43gのフタラジンをMEK40.9gに溶解し、添加液bとした。

【0329】

(添加液cの調製)

下記ビニル化合物Aの0.5gをMEK39.5gに溶解し添加液cとした。

【0330】

(感光性層塗布液Aの調製)

不活性気体雰囲気下(窒素97%)において、前記感光性乳剤分散液A(50g)及びMEK15.11gを攪拌しながら21℃に保温し、カブリ防止剤1(10%メタノール溶液)390μlを加え、1時間攪拌した。更に、臭化カルシウム(10%メタノール溶液)494μlを添加して20分攪拌した。続いて、前記安定剤液167mlを添加して10分間攪拌した後、1.32gの前記赤外増感色素液Aを添加して1時間攪拌し、6.4gの前記添加液A、0.5gの添加液Bを順次添加し、この直後に温度を13℃まで降温して更に30分攪拌した。13℃に保温したまま、バインダー樹脂としてブチラール樹脂(Butvar)を13.31g添加して30分攪拌した後、テトラクロロフタル酸(9.4質量%MEK溶液)1.084gを添加して15分間攪拌した。更に攪拌を続けながら、12.43gの添加液a、1.6mlのDesmodurN3300/モーベイ社製の脂肪族イソシアネート(10%MEK溶液)、4.27gの添加液b、4.0gの添加液cを順次添加し攪拌することにより感光性層塗布液Aを得た。

【0331】

《表面保護層塗布液の調製》

MEK865gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemical社、CAB171-15)を96g、ポリメチルメタクリル酸(ローム&ハース社、パラロイドA-21)を4.5g、ビニルスルホ

ン化合物（VSC）を1.5 g、ベンズトリアゾールを1.0 g、フッ素系活性剤（旭硝子社、サーフロンKH40）を1.0 g、添加し溶解した。次に下記マット剤分散液30 gを添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

【0332】

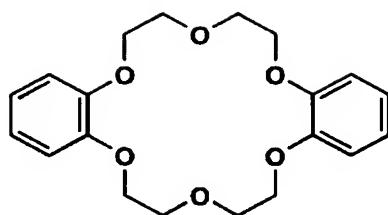
（マット剤分散液の調製）

セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、7.5 gのCAB171-15）をMEK42.5 gに溶解し、その中に、炭酸カルシウム（Speciality Minerals社、Super-Pfle x200）5 gを添加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて8000 rpmで30 min分散し、マット剤分散液を調製した。

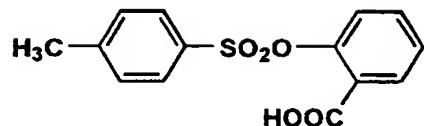
【0333】

【化27】

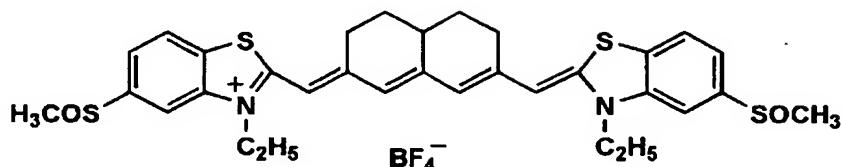
安定剤1



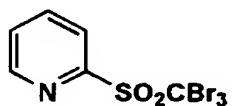
安定剤2



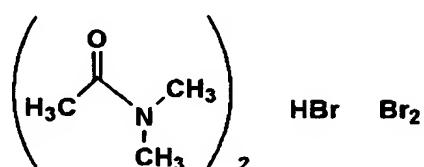
赤外増感色素1



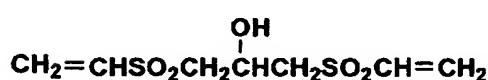
カブリ防止剤2



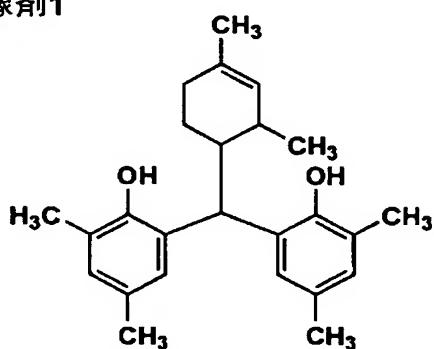
カブリ防止剤1



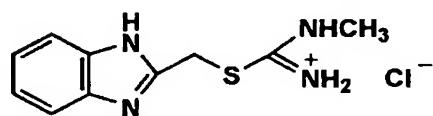
VSC



現像剤1



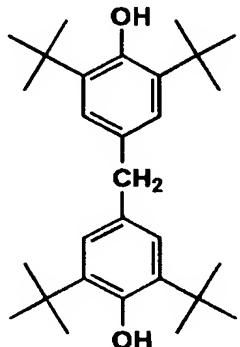
チウロニウム塩1



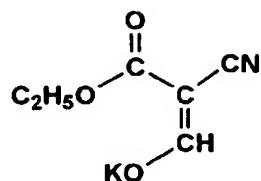
【0334】

【化28】

黄色発色性ロイコ染料1



ビニル化合物A



【0335】

《銀塩光熱写真ドライイメージング材料の作製》

(試料101の作製)

上記調製した感光性層塗布液Aと表面保護層塗布液とを、公知のエクストルージョン型コーティング機を用いて、前記作製した支持体の下引き層b上に、同時に重層塗布することにより試料101を作製した。塗布は、感光性層が塗布銀量1.5g/m²、表面保護層が乾燥膜厚で2.5μmになる様にして行った。その後、乾燥温度75℃、露点温度10℃の乾燥風を用いて、10分間乾燥を行った。

【0336】

(試料102～115の作製)

上記試料101の作製において、下記に示すように、感光性層塗布液A中の感光性ハロゲン化銀乳剤の種類、脂肪族カルボン酸銀調製時の第3級アルコール添加有無、及びシアン発色性ロイコ染料を変化させた水準を、表1に記載のように組み合わせた以外は同様にして、試料102～115を作製した。

【0337】

〔感光性ハロゲン化銀乳剤2の調製〕

実施例1に記載の感光性ハロゲン化銀乳剤1の調製において、溶液B1の3/4量及び溶液D1の全量を、pAg 8.09に制御しながら、同時混合法により14分15秒かけて添加した温度を27℃に変更した以外は全く同様にして感光

性ハロゲン化銀乳剤2を調製した。

【0338】

なお、この乳剤は平均粒子サイズ0.030μm、粒子サイズの変動係数14%、〔100〕面比率90%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0339】

〔感光性ハロゲン化銀乳剤3の調製〕

上記感光性ハロゲン化銀乳剤1の調製において、溶液B1の3/4量及び溶液D1の全量を、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により14分15秒かけて添加した温度を60℃に変更した以外は全く同様にして感光性ハロゲン化銀乳剤3を調製した。

【0340】

なお、この乳剤は平均粒子サイズ0.080μm、粒子サイズの変動係数14%、〔100〕面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0341】

(t-ブチルアルコール存在下における粉末脂肪族カルボン酸銀塩の調製)

実施例1の粉末脂肪族カルボン酸銀塩Aの調製において、脂肪族ナトリウム塩を得た後に、温度を55℃に保ったまま、t-ブチルアルコール:t-BuOH 347mlを添加し、20分間攪拌し、表1に記載した感光性ハロゲン化銀乳剤に変更した以外は全く同様にしてt-ブチルアルコール存在下で調製した粉末脂肪族カルボン酸銀塩を調製した。

【0342】

(1,1-ジメチル-1-エチルメタノール存在下における粉末脂肪族カルボン酸銀塩の調製)

実施例1の粉末脂肪族カルボン酸銀塩Aの調製において、脂肪族ナトリウム塩を得た後に、温度を55℃に保ったまま、1,1-ジメチル-1-エチルメタノール545mlを添加し、20分間攪拌し、表1に記載した感光性ハロゲン化銀乳剤に変更した以外は全く同様にして1,1-ジメチル-1-エチルメタノール存在下で調製した粉末脂肪族カルボン酸銀塩を調製した。

【0343】

(1, 1-ジメチル-1-フェニルメタノール存在下における粉末脂肪族カルボン酸銀塩の調製)

実施例1の粉末脂肪族カルボン酸銀塩Aの調製において、脂肪族ナトリウム塩を得た後に、温度を55℃に保ったまま、1, 1-ジメチル-1-フェニルメタノール638mlを添加し、20分間攪拌し、表1に記載した感光性ハロゲン化銀乳剤に変更した以外は全く同様にして1, 1-ジメチル-1-フェニルメタノール存在下で調製した粉末脂肪族カルボン酸銀塩を調製した。

【0344】

(本発明のロイコ染料添加液の調製)

実施例1の添加液aの調製において、表1に示すシアン発色性ロイコ染料を追加添加し、前記黄色発色性ロイコ染料との組み合わせになるようロイコ染料を添加液aに混合溶解した添加液を調製し、塗布液への添加量は変更しなかった。尚、添加液に溶解した各ロイコ染料の量は種類にかかわらず全て0.07gであった。

【0345】

尚、試料115は現像剤1の代わりに銀イオン還元剤の種類を、下記現像剤2に変更した。

【0346】

【表1】

| 試料 No. | 構成 | | | シアン発色性 ロイコ染料 | 備考 |
|-----------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|----------|
| | Ag X粒径(比率%) 0.03 μm | ハロゲン化銀乳剤-2 0.05 μm | ハロゲン化銀乳剤-1 0.08 μm | | |
| 101 | - | 100 | - | - | 比較例 |
| 102 | 30 | 70 | - | - | 比較例 |
| 103 | - | 100 | - | t-BuOH | 比較例 |
| 104 | 30 | 70 | - | t-BuOH | 比較例 |
| 105 | - | 100 | - | - | CA-3 比較例 |
| 106 | 30 | 70 | - | - | CA-3 本発明 |
| 107 | - | 100 | - | t-BuOH | CA-3 比較例 |
| 108 | 30 | 70 | - | t-BuOH | CA-3 本発明 |
| 109 | 70 | 30 | - | t-BuOH | CA-3 比較例 |
| 110 | 15 | 70 | 15 | t-BuOH | CA-3 本発明 |
| 111 | 15 | 70 | 15 | *1 | CA-3 本発明 |
| 112 | 15 | 70 | 15 | *2 | CA-3 本発明 |
| 113 | 15 | 70 | 15 | t-BuOH | CA-5 本発明 |
| 114 | 15 | 70 | 15 | t-BuOH | CA-8 本発明 |
| 115 | 15 | 70 | 15 | t-BuOH | CA-3 本発明 |

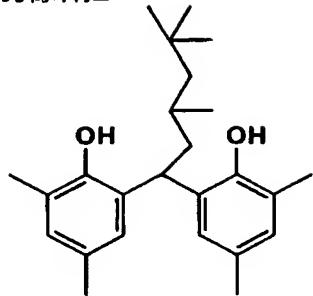
*1 1, 1-ジメチル-1-エチルメタノール

*2 1, 1-ジメチル-1-フェニルメタノール

【0347】

【化29】

現像剤2



【0348】

《露光、現像処理及び各特性値の評価》

(露光及び現像処理)

上記のように作製した各試料を25℃、50%RH（条件A）に10日間保存した後に、各試料の感光性層塗設面側から、高周波重畠にて波長800～820nmの縦マルチモード化された半導体レーザ（1本の最大出力35mWを2本合波して最大出力70mWにしたもの）を露光源とした露光機により、レーザ走査による露光を与えた。この際に、試料の露光面と露光レーザ光の角度を75度として画像を形成した。この方法は、当該角度を90度とした場合に比べ、ムラが少なく、かつ予想外に鮮鋭性等が良好な画像が得られた。

【0349】

その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて、試料の表面保護層とヒートドラム表面が接触するようにして、125℃で15秒熱現像処理した後、熱現像感光材料を装置外に搬出した。このときの感光材料供給部から画像露光部までの搬送速度、画像露光部での搬送速度、熱現像部での搬送速度はそれぞれ20mm/secで行った。また上述の露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。

【0350】

(感度及びカブリ濃度の測定)

上記のようにして得られた各形成画像を濃度計を用いて濃度測定を行い、横軸—露光量、縦軸—濃度からなる特性曲線を作成した。特性曲線において、相対感

度は未露光部分よりも1.0高い濃度を与える露光量の逆数を感度と定義し、カブリ濃度（最小濃度）及び最高濃度を測定した。なお、相対感度は試料101の感度を100とする相対値で表した。

【0351】

(CIE 1976色空間における u^* 、 v^* の測定)

(R^2 値条件A)

23°C、50%RH（条件A）に10日間保存した各試料を、上記の熱現像装置を用いて未露光部、および光学濃度0.5、1.0、1.5を含む4段の現像済みウエッジ試料を作製した。このようにして作製したそれぞれのウエッジ濃度部をCM-3600d（ミノルタ株式会社製）で測定し u^* 、 v^* を算出した。その際の測定条件は光源としてF7光源、視野角を10°として透過測定モードで測定を行った。横軸を u^* 、縦軸を v^* としたグラフ上に測定した u^* 、 v^* をプロットし線形回帰直線を求め重決定 R^2 値条件Aとした。この値は、各濃度における色調の変化の程度を示した値となり、1.0に近いほど、各濃度における色調に変化が少なく好ましいことを示している。

【0352】

(R^2 値条件B)

上述した R^2 値条件Aで作製した現像済み試料を、45°C、55%RHの環境下で、市販の白色蛍光灯を感光性層面側表面における照度が90001luxとなるように配置し、3日間連続照射を施した後に、前記 R^2 値条件Aと全く同様にして線形回帰直線を求め重決定 R^2 値条件Bとした。この評価は、画像保存後の各濃度における色調変化の程度を示す定量値である。

【0353】

(平均 R^2 値)

上述した R^2 値条件Aを求める方法において、全く同じ露光及び現像を連続100枚行い、各濃度の現像済み試料を100枚作製し、各々得られた R^2 値の平均値を求め、平均 R^2 値とした。これは現像毎における R^2 値の再現性を求めたものである。

【0354】

(画像濃度ムラ耐性の評価)

各試料を、上記条件Aで10日間放置後、上記感度、カブリの測定と同様の方法で現像処理した後、得られた画像を目視評価し、下記の基準に則り画像濃度ムラ耐性の評価を行った。

【0355】

A：全く画像ムラが認められない

B：凝視すると僅かな画像ムラが認められるが、実用上許容の範囲にある

C：明らかな画像ムラが認められ、実用上問題となる品質である。

【0356】

以上により得られた結果を、表2に示す。

【0357】

【表2】

| 試料No. | カブリ | 相対感度 | 最高濃度 | R ² 値 条件A | R ² 値 条件B | 平均R ² 値 | 濃度ムラ | 備考 |
|-------|------|------|------|-------------------------|-------------------------|--------------------|------|-----|
| 101 | 0.20 | 100 | 3.30 | 0.88 | 0.86 | 0.85 | C | 比較例 |
| 102 | 0.19 | 85 | 3.50 | 0.81 | 0.76 | 0.77 | C | 比較例 |
| 103 | 0.20 | 100 | 3.30 | 0.90 | 0.88 | 0.87 | C | 比較例 |
| 104 | 0.19 | 88 | 3.50 | 0.83 | 0.77 | 0.79 | C | 比較例 |
| 105 | 0.20 | 102 | 3.30 | 0.95 | 0.93 | 0.91 | B | 比較例 |
| 106 | 0.18 | 110 | 3.65 | 1.00 | 0.99 | 0.99 | A | 本発明 |
| 107 | 0.20 | 103 | 3.30 | 0.91 | 0.88 | 0.89 | B | 比較例 |
| 108 | 0.18 | 105 | 3.75 | 1.00 | 0.99 | 0.99 | A | 本発明 |
| 109 | 0.18 | 70 | 3.65 | 0.86 | 0.80 | 0.82 | B | 比較例 |
| 110 | 0.18 | 115 | 3.75 | 1.00 | 0.99 | 0.99 | A | 本発明 |
| 111 | 0.18 | 115 | 3.75 | 1.00 | 0.99 | 0.99 | A | 本発明 |
| 112 | 0.18 | 115 | 3.75 | 1.00 | 0.99 | 0.99 | A | 本発明 |
| 113 | 0.18 | 116 | 3.71 | 1.00 | 0.99 | 0.99 | A | 本発明 |
| 114 | 0.18 | 115 | 3.79 | 1.00 | 0.99 | 0.99 | A | 本発明 |
| 115 | 0.18 | 115 | 3.75 | 1.00 | 0.99 | 0.99 | A | 本発明 |

【0358】

表2の結果から明らかなように、感光性ハロゲン化銀粒子を本発明内の粒径比率、或いは第3級アルコール存在下において非感光性脂肪族カルボン酸銀粒子を形成させるのみであると、最高濃度は高くなるが色調が劣化してしまう。

【0359】

一方、本発明のシアン発色性ロイコ染料を併用すると、いずれのR²値も1.

00に近くなり、好ましい色調に改良することができる。

【0360】

これは各濃度においても、好ましい色調に改良されたことを示しており、現像後の画像保存性や処理毎の再現性も非常に優れていることを示している。

【0361】

更に驚くべきことに、本発明の試料は現像後の濃度ムラが改良されていた。この理由は定かではないが、目視観察する際には、同一色相における濃度ムラだけではなく、微妙な色相の影響も含まれており、本発明の色調改良効果によって各濃度における色相の変化が極めて小さくなつたためと考えられる。

【0362】

実施例2

《ポリエチレンテレフタレート支持体の作製》

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 $\text{IV} = 0.6$ 6 (フェノール/テトラクロルエタン = 6/4 (質量比) 中 25°C で測定) のポリエチレンテレフタレート (以降、PETと略す。) を得た。これをペレット化した後 130°C で 4 時間乾燥し、300°C で溶融後 T型ダイから押し出して急速冷し、熱固定後の膜厚が 175 μm になるような厚みの未延伸フィルムを作製した。

【0363】

この未延伸 PET フィルムを、周速の異なるロールを用い 3.3 倍に縦延伸、ついでテンターで 4.5 倍に横延伸を行つた。この時の温度は各々、110°C、130°C であった。この後、240°C で 20 秒間熱固定後、これと同じ温度で横方向に 4% 緩和した。その後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、40 N/cm² で巻き取り、厚み 175 μm のロール状の支持体を得た。

【0364】

〈支持体の表面コロナ処理〉

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機 6 KVA モデルを用い、支持体の両面を室温下において 20 m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値か

ら、支持体には0.375 kV・A・分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6 kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6 mmであった。

【0365】

〈下引き済み支持体の作製〉

(下塗層塗布液の作製)

(画像形成面側下引き層用塗布液)

| | |
|---|--------|
| 高松油脂（株）製ペスレジンA-520（30質量%溶液） | 234 g |
| ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル（平均エチレンオキシド数=8.5、10質量%溶液） | 21.5 g |
| ポリマー微粒子（綜研化学（株）製、MP-1000、平均粒径0.4 μm） | 0.91 g |
| 蒸留水 | 935 ml |

(バック面側下引き層第1層用塗布液)

| | |
|---|--------|
| スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス（固体分40質量%、スチレン/ブタジエン質量比=68/32） | 158 g |
| 2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩（8質量%水溶液） | 20 g |
| ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム（1質量%水溶液） | 10 ml |
| 蒸留水 | 854 ml |

(バック面側下引き層第2層用塗布液)

| | |
|---|--------|
| SnO ₂ /SbO（9/1質量比、平均粒径0.038 μm、17質量%分散物） | 84 g |
| ゼラチン（10質量%水溶液） | 89.2 g |
| 信越化学（株）製、メトローズTC-5（2質量%水溶液） | 8.6 g |
| 綜研化学（株）製、MP-1000 | 0.01 g |
| ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（1質量%水溶液） | 10 ml |
| NaOH（1質量%） | 6 ml |
| プロキセル（ICI社製） | 1 ml |

蒸留水 805ml

上記作製した厚さ $175\mu\text{m}$ の2軸延伸PET支持体の両面各々に、上記コロナ放電処理を施した後、画像形成層面側に上記画像形成面側下引き層用塗布液をワイヤーバーでウェット塗布量が $6.6\text{ml}/\text{m}^2$ （片面当たり）になるように塗布して 180°C で5分間乾燥し、ついでこの裏面（バック面側）に上記バック面側下引き層第1層用塗布液をワイヤーバーでウェット塗布量が $5.7\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して 180°C で5分間乾燥し、更に裏面（バック面）に上記バック面側下引き層第2層用塗布液をワイヤーバーでウェット塗布量が $7.7\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して 180°C で6分間乾燥して下引き済み支持体を作製した。

【0366】

《バック面側塗布液の調製》

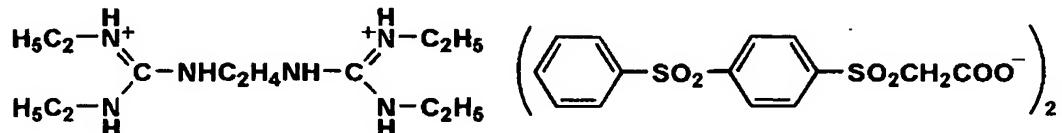
（塩基プレカーサーの固体微粒子分散液（a）の調製）

塩基プレカーサー化合物1を 64g 、ジフェニルスルホンを 28g および花王（株）製界面活性剤デモールNの 10g を蒸留水 220ml と混合し、混合液をサンドミル（1.14L サンドグラインダーミル、アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散し、平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液（a）を得た。

【0367】

【化30】

塩基プレカーサー化合物1



【0368】

（染料固体微粒子分散液の調製）

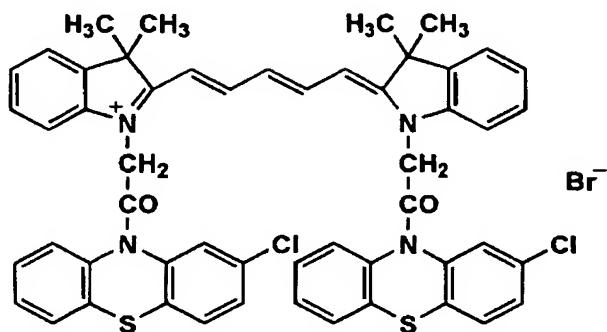
シアニン染料化合物1を 9.6g およびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5.8g を蒸留水 305ml と混合し、混合液をサンドミル（1.14L

サンドグラインダーミル、アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2 μ mの染料固体微粒子分散液を得た。

【0369】

【化31】

シアニン染料化合物1



【0370】

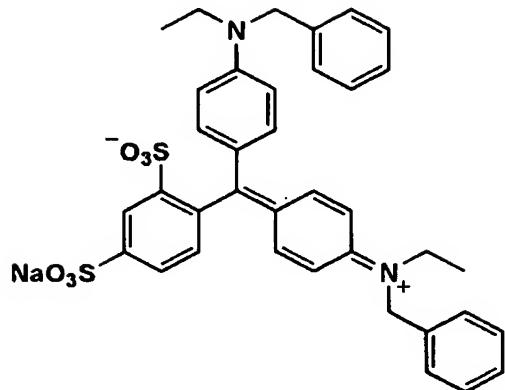
(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液（a）56g、上記染料固体微粒子分散液50g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ8.0 μ m、粒径標準偏差0.4）1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物1を0.1g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0371】

【化32】

青色染料化合物1



【0372】

(バック面保護層塗布液の調製)

容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、フッ素系界面活性剤(F-1)を37mg、フッ素系界面活性剤(F-2)を150mg、フッ素系界面活性剤(F-3)を64mg、フッ素系界面活性剤(F-4)32mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合質量比5/95)8.8g、エアロゾールOT(アメリカンサイアミド社製)0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0373】

F-1 : $C_8F_{17}SO_2N(n-C_3H_7)CH_2COOK$

F-2 : $C_8F_{17}SO_2N(n-C_3H_7)CH_2CH_2O-(CH_2CH_2O)_nH$

F-3 : $C_8F_{17}SO_2N(n-C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3Na$

F-4 : $C_8F_{17}SO_2K$

《画像形成面側塗布液の調製》

《感光性ハロゲン化銀乳剤の調製》

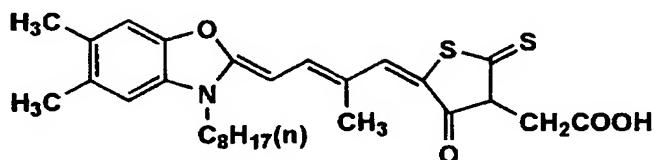
〔感光性ハロゲン化銀乳剤4の調製〕

実施例1で調製した感光性ハロゲン化銀乳剤1を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に増感色素D-1のメタノール溶液を銀1モル当たり 1.2×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。その後、N,N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを添加して感光性ハロゲン化銀乳剤4を調製した。

【0374】

【化33】

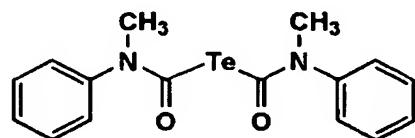
増感色素D-1



【0375】

【化34】

テルル増感剤C



【0376】

〔感光性ハロゲン化銀乳剤5の調製〕

上述した感光性ハロゲン化銀乳剤4の調製において、増感を施すハロゲン化銀乳剤を実施例1で調製した感光性ハロゲン化銀乳剤2に変更し、増感色素D-1のメタノール溶液を銀1モル当たり 6.0×10^{-3} モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 5.2×10^{-4} モルに変更した以外は、感光性ハロゲン化銀乳剤4と同様にして、感光性ハロゲン化銀乳剤5を得た。

【0377】

〔感光性ハロゲン化銀乳剤6の調製〕

上述した感光性ハロゲン化銀乳剤4の調製において、増感を施すハロゲン化銀乳剤を実施例1で調製した感光性ハロゲン化銀乳剤3に変更し、増感色素D-1のメタノール溶液を銀1モル当たり 7.5×10^{-3} モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 1.1×10^{-4} モルに変更した以外は、感光性ハロゲン化銀乳剤4と同様にして、感光性ハロゲン化銀乳剤6を得た。

【0378】

(塗布液用混合乳剤の調製)

上記調製した感光性ハロゲン化銀乳剤4～6を表3に示した如く組み合わせ、ベンゾチアゾリウムヨーダイドの1質量%水溶液を銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。更に、塗布用混合乳剤1kg当たりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるよう加水した。

【0379】

《各添加物の調製》

(脂肪酸銀分散物1の調製)

ヘンケル社製のベヘン酸（製品名E de n o r C 2 2 - 8 5 R）の87.6kgと、蒸留水の423Lと、5モル/LのNaOH水溶液の49.2Lと、t-ブチルアルコールの120Lとを混合し、75℃で1時間攪拌して反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液を206.2L（pH4.0）用意し、10℃にて保温した。665Lの蒸留水を入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量とを、流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添

加した。このとき、硝酸銀水溶液の添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、その後ベヘン酸ナトリウム溶液の添加を開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させることにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調整した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は、攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調整した。

【0380】

ベヘン酸ナトリウム溶液の添加が終了した後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固体分を濾別し、固体分を濾過水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗して、脂肪酸銀塩を得た。得られた固体分は、乾燥させないでウエットケーキとして保管した。

【0381】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a = 0.14\mu\text{m}$ 、 $b = 0.4\mu\text{m}$ 、 $c = 0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。なお、上記係数a、b、cは、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似したとき、この直方体の辺を1番短い方からa、b、cとした。

【0382】

乾燥固体分260kg相当のウエットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3kgおよび水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業社製 PM-10型）で予備分散した。

【0383】

次に、予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-6

10、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用)の圧力を124MPaに調節して、三回処理し、脂肪酸銀分散物1を得た。

【0384】

(脂肪酸銀分散物2の調製)

上述した脂肪酸銀分散物1の調製において、665Lの蒸留水を635Lの蒸留水と30Lのt-ブチルアルコールに変更した以外は全く同様にして脂肪酸銀分散物2を調製した。

【0385】

(還元剤錯体-1分散物の調製)

実施例1で使用した現像剤1とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体10kgと、トリフェニルホスフィンオキシド0.12kgおよび変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液16kgとに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて4時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が22質量%になるように調製し、還元剤錯体-1分散物を得た。こうして得た還元剤錯体-1粒子は、メジアン径が0.45μm、最大粒子径が1.4μm以下であった。得られた還元剤錯体-1分散物は、孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去した。

【0386】

(現像促進剤-1分散物の調製)

現像促進剤-1を10kgと、変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液の20kgとを、水10kgに添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が20質量%になるよう

調整し、現像促進剤-1分散物を得た。こうして得られた現像促進剤-1粒子は、メジアン径が0.48μm、最大粒子径が1.4μm以下であった。得られた現像促進剤-1分散物は、孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去した。

【0387】

【化35】

現像促進剤-1



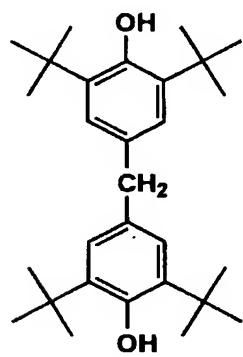
【0388】

上述した現像促進剤-1分散物と同様にして、下記構造のイエローロイコ染料の20質量%の分散物を調製した。

【0389】

【化36】

イエローロイコ染料



【0390】

〈メルカプト化合物の調製〉

(メルカプト化合物-1水溶液の調製)

メルカプト化合物-1：(1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩) 7 g を水993 g に溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

【0391】

(メルカプト化合物-2水溶液の調製)

メルカプト化合物-2：(1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩) 20 g を水980 g に溶解し、2.0質量%の水溶液とした。

【0392】

〈ポリハロゲン化合物の調製〉

(有機ポリハロゲン化合物-1分散物の調製)

有機ポリハロゲン化合物-1：(トリブロモメタンスルホニルベンゼン) の10 kg と、変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポバールMP203)の20質量%水溶液の10 kg と、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液の0.4 kg とを、水14 kg に添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5 mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2：アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2 g と水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調整し、有機ポリハロゲン化合物-1分散物を得た。こうして得られた有機ポリハロゲン化合物-1粒子は、メジアン径が0.41 μm、最大粒子径が2.0 μm以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物-1分散物は、孔径10.0 μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去した。

【0393】

(有機ポリハロゲン化合物-2分散物の調製)

有機ポリハロゲン化合物-2：(N-ブチル-3-トリブロモメタンスルホニルベンゾアミド)の10 kg と、変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポバールMP203)の10質量%水溶液の20 kg と、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液の0.4 kg とを良く混合して、

スラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径が0.5 mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾインチアゾリノンナトリウム塩0.2 gと水を加えて、有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調整した。この分散液を40°Cで5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物-2分散物を得た。こうして得た有機ポリハロゲン化合物-2粒子は、メジアン径が0.40 μm、最大粒子径が1.3 μm以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物-2分散物は、孔径3.0 μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去した。

【0394】

（フタラジン化合物-1溶液の調製）

8 kgのクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールMP203を、水174.57 kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15 kgと、フタラジン化合物-1：（6-イソプロピルフタラジン）の70質量%水溶液14.28 kgを添加し、フタラジン化合物-1の5質量%溶液を調製した。

【0395】

（顔料-1分散物の調製）

C. I. Pigment Blue 60の64 gと、花王（株）製デモールNの6.4 gを、水250 gに添加、混合してスラリーとした。平均直径0.5 mmのジルコニアビーズ800 gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4 Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて25時間分散し、顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料-1粒子の平均粒径は、0.21 μmであった。

【0396】

〈乳剤層塗布液の調製〉

上記で得た脂肪酸銀分散物を1000 g、水を276 ml、顔料-1分散物を33.2 g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物を21 g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物を58 g、フタラジン化合物-1溶液を173 g、20質量%ゼ

ラチン液を2380g、還元剤錯体-1分散物を299g、現像促進剤-1分散物を6g、イエローロイコ染料分散物2g、メルカプト化合物-1水溶液9ml、メルカプト化合物-2水溶液27ml順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤（銀質量比として表3に記載した）の117gを添加し、良く混合して乳剤層塗布液-1を調製した。そのままコーティングダイへ送液して塗布した。

【0397】

上記乳剤層塗布液の粘度は、東京計器のB型粘度計で測定して、40℃（No.1ローター、60rpm）で25mPa·sであった。レオメトリックスファーストイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000（1/秒）において、それぞれ230、60、46、24、18mPa·sであった。塗布液中のジルコニウム量は、銀1gあたり0.38mgであった。

【0398】

〈中間層塗布液の調製〉

ポリビニルアルコールPVA-205（クラレ（株）製）を1000g、顔料の5質量%分散物を272g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合質量比64/9/20/5/2）ラテックス19質量%液の4200mlに、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%水溶液を27ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を135ml添加し、総量10000gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、9.1ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度は、58mPa·sであった。

【0399】

〈保護層第1層塗布液の調製〉

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合質量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%

水溶液 23 ml、0.5 モル/L 濃度の硫酸を 28 ml、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量% 水溶液を 5 ml、フェノキシエタノール 0.5 g、ベンゾイソチアゾリノン 0.1 g を加え、総量 750 g になるように水を加えて塗布液とし、4 質量% のクロムみょうばん 26 ml を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを 18.6 ml/m² になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度は、20 mPa·s であった。

【0400】

《保護層第2層塗布液の調製》

イナートゼラチン 80 g を水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合質量比 64/9/20/5/2) ラテックス 27.5 質量% 液 102 g、フッ素系界面活性剤 (N-パーカルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩) の 5 質量% 溶液を 3.2 ml、フッ素系界面活性剤 (ポリエチレングリコールモノ (N-パーカルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル) エーテル [エチレンオキシド平均重合度 = 15]) の 2 質量% 水溶液を 32 ml、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量% 溶液を 23 ml、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径 0.7 μm) 4 g、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径 4.5 μm) 21 g、4-メチルフタル酸 1.6 g、フタル酸 4.8 g、0.5 モル/L 濃度の硫酸 44 ml、ベンゾイソチアゾリノン 10 mg に総量 650 g となるよう水を添加して、4 質量% のクロムみょうばんと 0.67 質量% のフタル酸を含有する水溶液 445 ml を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3 ml/m² になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度は 19 mPa·s であった。

【0401】

《銀塩光熱写真ドライイメージング材料の作製》

(試料 201 の作製)

上記下塗り支持体のバック面側に、前記ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が 0.04 g/m² となるように、また、バック面保護層

塗布液をゼラチン塗布量が1.7 g/m²となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作製した。

【0402】

バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層塗布液、中間層塗布液、保護層第1層塗布液、保護層第2層塗布液の順番で、スライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、銀塩光熱写真ドライイメージング材料である試料201を作製した。このとき、乳剤層と中間層は31℃に、保護層第1層は36℃に、保護層第2層は37℃に温度調整した。乳剤層の各化合物の塗布量(g/m²)は以下の通りである。

【0403】

| | |
|----------------------------|-------|
| ベヘン酸銀 | 5.55 |
| 顔料 (C. I. Pigment Blue 60) | 0.036 |
| ポリハロゲン化合物-1 | 0.12 |
| ポリハロゲン化合物-2 | 0.37 |
| フタラジン化合物-1 | 0.19 |
| ゼラチン | 9.97 |
| 還元剤錯体-1 | 1.41 |
| 現像促進剤-1 | 0.024 |
| イエローロイコ染料 | 0.010 |
| メルカプト化合物-1 | 0.002 |
| メルカプト化合物-2 | 0.012 |
| ハロゲン化銀 (Agとして) | 0.091 |

塗布乾燥条件は以下のとおりである。塗布はスピード160 m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10~0.30 mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196~882 Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。引き続くチリングゾーンにて、乾球温度10~20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23~45℃、湿球温度15~21℃の乾燥風で乾燥させた。乾燥後、25℃で湿度40~60%RHで調湿した後、膜面を70~90℃になるよ

うに加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

【0404】

作製された熱現像感光材料のマット度は、バック平滑度で画像形成層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、画像形成層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

【0405】

(試料202～214の作製)

上記試料101の乳剤層塗布液で用いた、感光性層に使用するバインダーの種類、シアンロイコ染料の種類、感光性ハロゲン化銀乳剤の種類やその比率、及び非感光性脂肪酸カルボン酸銀を表3に記載した組合せにした以外は同様にして、試料202～214を作製した。但し、本発明のシアンロイコ染料は、現像促進剤やイエローロイコ染料と同様に20質量%の分散液を調製して塗布液に添加し、その塗布量は、0.010g/m²とした。

【0406】

(本発明のシアン発色性ロイコ染料分散物の調製)

上述した現像促進剤-1分散物と同様にして、表3で示した本発明の各シアンロイコ染料の20質量%の分散物を調製した。

【0407】

(感光性層に使用するバインダー)

表3に示したように、各試料に使用したバインダーは下記のように調製した。

【0408】

尚、PVA-217はクラレ(株)製を使用した。以下にラテックス1～3の調製方法を述べる。

【0409】

〈ラテックス液の調製〉

Tg=22℃のラテックス(*ラテックス1)は、以下の方法に従って調製した。重合開始剤として過硫酸アンモニウム、乳化剤としてアニオン性界面活性剤を使用し、スチレン70.0質量%、ブタジエン27.0質量%およびアクリル酸3.0質量%を乳化重合させた後、80℃で8時間エージングを行った。その

後、40℃まで冷却し、アンモニア水によりpH7.0とし、更に三洋化成（株）製サンデットBLを0.22%になるように添加した。次に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを8.3とし、更にアンモニア水によりpHが8.4になるように調整した。このとき使用したNa⁺イオンとNH₄⁺イオンのモル比は1:2.3であった。更に、この液1kgに対してベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩7%水溶液を0.15ml添加し、ラテックス液1を調製した。

【0410】

*ラテックス1：スチレン（70.0）／ブタジエン（27.0）／アクリル酸（3.0）のラテックス

上記調製したラテックス1は、Tgが22℃、平均粒径が0.1μm、濃度が43質量%、25℃60%RHにおける平衡含水率が0.6質量%、イオン伝導度が4.2mS/cm（イオン伝導度の測定は、東亜電波工業（株）製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液（43質量%）を25℃にて測定）、pHが8.4である。また、Tgの異なるラテックスは、スチレン、ブタジエンの比率や種類を適宜変更し、同様の方法により調製できる。

【0411】

*ラテックス2：スチレン（68.0）／ブタジエン（30.0）／アクリル酸（2.0）のラテックス。尚、Tgは20℃であった。

*ラテックス3：スチレン（75.0）／ブタジエン（15.0）／メタクリル酸メチル（10.0）のラテックス。尚、Tgは31℃であった。

【0412】

尚、試料214では、現像剤1を同量の下記現像剤3に変更した。

【0413】

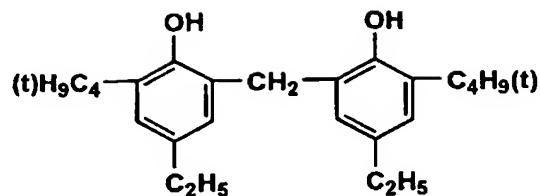
【表3】

| 試料 No. | 感光性層 バインダー | 構成 | | | | | | 備考 |
|-----------|---------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|-----|----|
| | | シアン発色性 ロイコ染料 | ハロゲン 化銀乳剤-5 0.03 μ m | ハロゲン 化銀乳剤-4 0.05 μ m | ハロゲン 化銀乳剤-6 0.08 μ m | 第3級 アルコール | | |
| 201 | ゼラチン | — | 15 | 70 | 15 | — | 比較例 | |
| 202 | PVA-217 | — | 15 | 70 | 15 | — | 比較例 | |
| 203 | ラテックス1 | — | 15 | 70 | 15 | — | 比較例 | |
| 204 | ラテックス2 | — | 15 | 70 | 15 | — | 比較例 | |
| 205 | ラテックス3 | — | 15 | 70 | 15 | — | 比較例 | |
| 206 | ゼラチン | CA-3 | 15 | 70 | 15 | — | 本発明 | |
| 207 | PVA-217 | CA-3 | 15 | 70 | 15 | — | 本発明 | |
| 208 | ラテックス1 | CA-3 | 15 | 70 | 15 | — | 本発明 | |
| 209 | ラテックス2 | CA-3 | 15 | 70 | 15 | — | 本発明 | |
| 210 | ラテックス3 | CA-3 | 15 | 70 | 15 | — | 本発明 | |
| 211 | ラテックス1 | CA-5 | 15 | 70 | 15 | — | 本発明 | |
| 212 | ラテックス1 | CA-8 | 15 | 70 | 15 | — | 本発明 | |
| 213 | ラテックス1 | CA-3 | 15 | 70 | 15 | t-BuOH | 本発明 | |
| 214 | ラテックス1 | CA-3 | 15 | 70 | 15 | t-BuOH | 本発明 | |

【0414】

【化37】

現像剤3



【0415】

実施例1と全く同様にして各試料の評価を行った。

得られた結果を表4に示す。

【0416】

【表4】

| 試料No. | カブリ | 相対感度 | 最高濃度 | R ² 値条件A | R ² 値条件B | 平均R ² 値 | 濃度ムラ | 備考 |
|-------|------|------|------|---------------------|---------------------|--------------------|------|-----|
| 201 | 0.20 | 100 | 3.25 | 0.92 | 0.89 | 0.91 | B | 比較例 |
| 202 | 0.22 | 105 | 3.21 | 0.88 | 0.85 | 0.90 | B | 比較例 |
| 203 | 0.20 | 97 | 3.30 | 0.85 | 0.81 | 0.88 | B | 比較例 |
| 204 | 0.20 | 95 | 3.33 | 0.83 | 0.80 | 0.85 | B | 比較例 |
| 205 | 0.20 | 98 | 3.31 | 0.82 | 0.79 | 0.83 | B | 比較例 |
| 206 | 0.19 | 110 | 3.41 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | A | 本発明 |
| 207 | 0.19 | 112 | 3.40 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | A | 本発明 |
| 208 | 0.18 | 114 | 3.45 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | A | 本発明 |
| 209 | 0.18 | 113 | 3.43 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | A | 本発明 |
| 210 | 0.18 | 112 | 3.41 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | A | 本発明 |
| 211 | 0.18 | 113 | 3.45 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | A | 本発明 |
| 212 | 0.18 | 115 | 3.45 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | A | 本発明 |
| 213 | 0.17 | 107 | 3.50 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | A | 本発明 |
| 214 | 0.18 | 110 | 3.46 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | A | 本発明 |

【0417】

表4の結果から明らかなように、感光性層のバインダーを本発明のバインダーに変更するのみでは高い最高濃度が得られるものの、色調が劣化してしまう。

【0418】

本発明のシアン発色性ロイコ染料を併用すると、高い最高濃度を損うことなく色調が改良される。

【0419】

更に本発明の感光性ハロゲン化銀粒子の粒径組み合わせや非感光性脂肪族カルボン酸銀粒子を第3級アルコール存在下で形成することを組み合わせると、更に好ましい色調が得られ、熱現像毎の再現性も高いことが分かる。

【0420】

【発明の効果】

本発明により、高感度、低カブリでありながら、保存安定性に優れ、且つ熱現像後の画像安定性に優れ、更に熱現像安定性に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料と、それを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度、低カブリで、画像色調と加熱現像後の銀画像安定性に優れ、更に画像濃度ムラに優れた銀塩光熱写真ドライイミージング材料と、それを用いた画像記録方法及びその画像形成方法を提供する。

【解決手段】 非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、及びバインダーを各々含有する銀塩光熱写真ドライイミージング材料において、該ドライイミージング材料中にシアン発色性ロイコ染料を含有し、前記感光性ハロゲン化銀粒子は、平均粒径が0.01 μ m以上、0.04 μ m以下の感光性ハロゲン化銀粒子の比率が、銀量換算で全感光性ハロゲン化銀粒子の5質量%以上、50質量%以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイミージング材料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2002-340720 |
| 受付番号 | 50201774721 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第一担当上席 0090 |
| 作成日 | 平成14年11月26日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成14年11月25日 |
|-------|-------------|

次頁無

出証特 2003-3071443

特願2002-340720

出願人履歴情報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2003年 8月 4日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2003年 8月21日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社